

# **C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-symmetrische Sulfoximine als Liganden für die asymmetrische mono- und *heterobimetallische Katalyse***



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte

## **Dissertation**

eingereicht von  
**Dipl.-Ing. Volker Spohr**  
aus Wiesbaden

Referent:	Prof. Dr. M. Reggelin
Korreferent:	Prof. Dr. H. Plenio
Tag der Einreichung:	13. Oktober 2009
Tag der mündlichen Prüfung:	30. November 2009

**Darmstadt 2010**



***Meinen Eltern***

*– in Gedenken an meinen Vater -*



Falls Gott die Welt geschaffen hat,  
war seine Hauptsorge sicherlich nicht,  
sie so zu machen, dass wir sie verstehen können.  
(Albert Einstein)



Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn *Prof. Dr. M. Reggelin* am Clemens Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt vom 15. Oktober 2003 bis 31. August 2009 angefertigt.





# Danksagung

Herrn *Prof. Dr. M. Reggelin* möchte ich für die Möglichkeit danken, dass ich dieses sehr facettenreiche Thema mit vielen Freiheiten bearbeiten durfte. Viele wertvolle Diskussionen und sein entgegengebrachtes Vertrauen unterstrichen dabei stets sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Seine Offenheit für neue Themengebiete wird unter anderem meine künftige Arbeitsweise prägen.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die angenehme Zusammenarbeit sowie der offenen und herzlichen Atmosphäre, vielen ebenso wichtigen Diskussionen und den zahlreichen kleinen und großen Hilfestellungen. An das hervorragende Arbeitsklima, besonders im Labor 550, werde ich mich gerne erinnern. Meinen langjährigen Laborkollegen *Dr. Jan Schönberger* und *Jan Philipp Kaiser* möchte ich im Speziellen für die vielen gemeinsamen Tage und Nächte im Labor, den vielen Stunden der Posterpiddelei, dem immer offenen Umgang miteinander und dem vielen Spaß zwischendurch danken. Es war eine schöne Zeit! Für die gewissenhafte Korrektur des Manuskriptes dieser Arbeit danke ich Herrn *Dr. Thomas Hirn* sowie *Christian Mehler*.

Den Mitgliedern der Analytikabteilungen, Frau *Jungk*, Frau *Foro* und Herrn *Runzheimer* möchte ich für die Aufnahme zahlreicher analytischer Daten danken und auch dafür, dass sie jederzeit, bei Bedarf auch sehr kurzfristig, Messzeit zur Verfügung stellten. Besonders danke ich Frau *Rudolph*, die sich lange Zeit mit viel Engagement sehr intensiv mit mir um die massenspektrometrische Lösung des Reduktionsproblems bemühte. Dem Leiter der NMR-Abteilung, Herrn *PD. Dr. Reinhard Meusinger*, danke ich für immer neue Impulse zum Thema „Jahresendveranstaltung“, den damit verknüpften Ideen und Taten aber auch für die wissenschaftliche Unterstützung in vielen Fragen dieser Arbeit.

Bei unseren Kooperationspartnern Herrn *PD. Dr. Stefan Immel*, Herrn *PD. Dr. R. Eichel* und im Besonderen bei Herrn *Dr. Jürgen H. Gross* möchte ich mich für die angenehme Zusammenarbeit bedanken.

Mein Dank gilt auch den zahlreichen Studenten mit denen ich während meiner Assistentenzeit zusammenarbeiten durfte, die im Rahmen von Praktika Präparate für mich angefertigt oder neue Ideen umgesetzt haben.

Sehr herzlich danke ich meiner Mutter für ihre fortwährende Unterstützung. Ohne sie wären viele Dinge in meinem Studium oder meiner Promotionszeit so nicht möglich gewesen.

Ganz besonders danke ich meiner Freundin *Hanna*. Sie war während dieser arbeitsreichen Zeit immer für mich da und unterstützte mich in allen Belangen.



**Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. auf Tagungen vorgestellt:**

**Veröffentlichungen:**

- 06/2004 M. Reggelin, H. Weinberger, V. Spohr, Geminal Bis(sulfoximine)s: Synthesis and Applications in Asymmetric Catalysis, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1295-1306.
- 01/2006 V. Spohr, J.P. Kaiser, M. Reggelin, C-Phosphanylated Sulfoximines: Synthesis and Applications in asymmetric allylic substitution reactions, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 500-503.
- 10/2009 V. Spohr, M. Reggelin, J.H. Gross, Synthesis and Characterisation of Cu/Rh-Heterobimetallic Bis(sulfoximin)-Complexes, in Vorbereitung.

**Posterbeiträge:**

- 09/2005 V. Spohr, J.P. Kaiser, M. Reggelin, New Phosphorous-containing Sulfoximines as *P,N*-Ligands in Asymmetric Catalysis, *GDCh-Jahrestagung*, Düsseldorf.
- 10/2005 V. Spohr, J.P. Kaiser, M. Reggelin, New *C*<sub>1</sub>-symmetric Sulfoximines as *P,N*-Ligands in Asymmetric Catalysis, 9<sup>th</sup> *International SFB-Symposium SFB 380*, "Asymmetric Synthesis with Chemical and Biological Methods", Aachen.
- 06/2007 V. Spohr, M. Reggelin, Towards Heterobimetallic Asymmetric Catalysis Using Chiral Bis(sulfoximine)s, *International Symposium "Heidelberg Forum of Molecular Catalysis"*, Heidelberg.
- 09/2007 V. Spohr, M. Reggelin, Heterobimetallic Asymmetric Catalysis Using Chiral Bis(sulfoximine)s, *Wissenschaftsforum Chemie*, Ulm.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zielsetzung .....</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>Stand der Forschung .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1</b>	<b><i>P,N</i>-Liganden in der monometallischen Übergangsmetall-Katalyse.....</b>	<b>15</b>
3.1.1	Prinzip der elektronischen Differenzierung .....	15
3.1.2	Sterische und elektronische Einflüsse von <i>P,N</i> -Liganden .....	19
<b>3.2</b>	<b>Sulfoximine als asymmetrische Liganden in der monometallischen Katalyse .....</b>	<b>25</b>
3.2.1	Eigenschaften und Komplexierungsmöglichkeiten von Sulfoximin-Liganden.....	25
3.2.2	Beispiele sulfoximinischer Metall-Liganden .....	27
3.2.3	Sulfoximinische <i>P,N</i> -Liganden – Parallelentwicklungen zu dieser Arbeit .....	30
<b>3.3</b>	<b>Liganden in der heterobimetallischen Übergangsmetall-Katalyse.....</b>	<b>35</b>
3.3.1	Konzepte zur Realisierung heterobimetallischer Ligandensysteme und deren katalytische Anwendungen.....	36
<b>4</b>	<b>Neuartige <math>C_1</math>-symmetrische sulfoximinische <i>P,N</i>-Liganden in der asymmetrischen Katalyse .....</b>	<b>51</b>
<b>4.1</b>	<b>Auswahl und Synthese der verwendeten <math>C_1</math>-symmetrischen Liganden .....</b>	<b>51</b>
4.1.1	Auswahl der $C_1$ -symmetrischen <i>P,N</i> -Liganden.....	51
4.1.2	Synthese der $C_1$ -symmetrischen <i>P,N</i> -Liganden .....	54
4.1.2.1	Synthese der Liganden <b>111a</b> und <b>b</b> .....	54
4.1.2.2	Synthese des Liganden <b>112</b> und <b>epi-112</b> .....	58
4.1.2.3	Synthese der Liganden <b>113</b> und <b>epi-113</b> .....	64
<b>4.2</b>	<b>Koordinationsverhalten der <math>C_1</math>-symmetrischen Liganden gegenüber Palladium .....</b>	<b>69</b>
4.2.1	Deboranierung der Liganden.....	69
4.2.2	Koordinationsverhalten von <b>d111a</b> und <b>d112</b> gegenüber Palladium .....	72
<b>4.3</b>	<b>Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der <math>C_1</math>-symmetrischen Liganden in der Palladium-katalysierten Allylübertragung.....</b>	<b>76</b>
4.3.1	Palladium-katalysierte allylische Alkylierungs-Reaktion .....	77
4.3.1.1	Bestimmung des Enantiomerenüberschusses .....	79

4.3.2	Katalysen mit den neuen $C_1$ -symmetrischen Liganden.....	83
4.3.2.1	Kontrollversuche und allgemeine Durchführung .....	83
4.3.2.2	Katalyse-Ergebnisse unter Verwendung der neuen sulfoximinischen $P,N$ -Liganden.....	84
4.3.2.3	Diskussion der Katalyse-Ergebnisse.....	87
<b>5</b>	<b>Neuartige <math>C_2</math>-symmetrische Bis(sulfoximin)e als Liganden für die <i>heterobimetallische</i> Katalyse .....</b>	<b>97</b>
<b>5.1</b>	<b>Auswahl und Synthese der verwendeten <math>C_2</math>-symmetrischen Liganden .....</b>	<b>97</b>
5.1.1	Auswahl der $C_2$ -symmetrischen Liganden .....	97
5.1.2	Synthese der $C_2$ -symmetrischen Liganden .....	100
5.1.2.1	Synthese der Liganden <b>163a</b> und <b>b</b> .....	100
5.1.2.2	Synthese der Liganden <b>164a</b> und <b>b</b> .....	102
<b>5.2</b>	<b>Koordinationsverhalten der <math>C_2</math>-symmetrischen Liganden .....</b>	<b>105</b>
5.2.1	NMR-spektroskopische Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von <b>164a</b> .....	105
5.2.1.1	NMR-spektroskopische Untersuchung eines <i>heterobimetallischen</i> Titan/Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexes .....	107
5.2.1.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen eines Cadmium- Bis(sulfoximin)-Komplexes .....	110
5.2.2	Koordinationsverhalten von <b>164a</b> gegenüber Kupfer und Rhodium.....	112
5.2.2.1	Massenspektrometrische Voruntersuchungen der Koordination von Kupfer durch den Liganden <b>164a</b> .....	114
5.2.2.2	EPR-Untersuchungen der Kupfer-Reduktion .....	122
5.2.2.3	Massenspektrometrische Untersuchung der Koordination von Kupfer und Rhodium durch den Liganden <b>d164a</b> .....	123
5.2.2.4	NMR-spektroskopische Verfolgung der Koordination von Kupfer und Rhodium durch den Liganden <b>d164a</b> .....	127
<b>5.3</b>	<b>Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der <math>C_2</math>-sym- metrischen Liganden .....</b>	<b>133</b>
5.3.1	Asymmetrische CDC-Reaktion .....	134
5.3.1.1	Verwendung von <i>heterobimetallischen</i> Kupfer/Rhodium- Bis(sulfoximin)-Komplexen als Katalysatoren in der CDC-Reaktion .....	136
5.3.1.2	Bestimmung des Umsatzes und des Enantiomerenüberschusses .....	139
5.3.2	Katalysen unter Verwendung bis(sulfoximin)ischer Liganden .....	143
5.3.2.1	Kontrollversuche und allgemeine Durchführung .....	143
5.3.2.2	Katalyse-Ergebnisse .....	143
5.3.2.3	Diskussion der Katalyse-Ergebnisse.....	145
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>147</b>
<b>6.1</b>	<b><math>C_1</math>-symmetrische <math>P,N</math>-Liganden.....</b>	<b>147</b>

<b>6.2</b>	<b>C<sub>2</sub>-symmetrische Bis(sulfoximin)e für die <i>heterobimetallische</i> Katalyse.....</b>	<b>150</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>159</b>
<b>7.1</b>	<b>Allgemeine Arbeitsbedingungen.....</b>	<b>159</b>
<b>7.2</b>	<b>Synthese von Reagenzien und verwendeten Edukten.....</b>	<b>164</b>
7.2.1	Synthese von boranisiertem Chlordiphenylphosphan .....	164
7.2.2	Synthese von Phenyldiphenylphosphinit <b>130</b> .....	164
7.2.3	Synthese von <b>rac-35b</b> .....	165
7.2.4	Synthese von <b>rac-146</b> .....	166
7.2.5	Synthese von <b>rac-36a</b> .....	167
7.2.6	Synthese von <b>rac-36b</b> .....	167
7.2.7	Synthese von <b>rac-147</b> .....	168
7.2.8	Synthese von <b>192</b> .....	169
7.2.9	Synthese von <b>204</b> .....	169
7.2.10	Synthese von <b>203</b> .....	170
<b>7.3</b>	<b>Synthese der verwendeten C<sub>1</sub>-symmetrischen Liganden.....</b>	<b>171</b>
7.3.1	Synthese des Liganden <b>111a</b> .....	171
7.3.2	Synthese des Liganden <b>111b</b> .....	172
7.3.3	Synthese des Liganden <b>112</b> .....	174
7.3.4	Synthese des Liganden <b>epi-112</b> .....	176
7.3.5	Synthese des Liganden <b>113</b> .....	177
7.3.6	Synthese des Liganden <b>epi-113</b> .....	179
<b>7.4</b>	<b>Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Deboranierung der Liganden .....</b>	<b>181</b>
7.4.1	Deboranierung der C <sub>1</sub> -symmetrischen Liganden.....	181
7.4.2	Deboranierung der C <sub>2</sub> -symmetrischen Liganden.....	181
<b>7.5</b>	<b>NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Komplexierung von Palladium durch C<sub>1</sub>-symmetrische Liganden .....</b>	<b>182</b>
7.5.1	Komplexierung von Palladium durch Liganden <b>d111a</b> .....	182
7.5.2	Komplexierung von Palladium durch Liganden <b>d112</b> .....	182
<b>7.6</b>	<b>AAV zur Durchführung der Palladium-katalysierten Substitutions-Reaktionen (AAA-Katalysen).....</b>	<b>183</b>
<b>7.7</b>	<b>Synthese der verwendeten C<sub>2</sub>-symmetrischen Liganden.....</b>	<b>184</b>
7.7.1	Synthese des Liganden <b>163a</b> .....	184
7.7.2	Synthese des Liganden <b>163b</b> .....	186
7.7.3	Synthese des Liganden <b>164a</b> .....	187
7.7.4	Synthese des Liganden <b>164b</b> .....	190
<b>7.8</b>	<b>Herstellungen von Bis(sulfoximin)-Metall-Komplexen.....</b>	<b>192</b>
7.8.1	Herstellung des Komplexes <b>176</b> .....	192
7.8.2	Herstellung des Komplexes <b>177</b> .....	193

7.8.3	Herstellung des Kupfer-Komplexes <b>180</b> .....	193
7.8.4	Herstellung des <i>heterobimetallischen</i> Kupfer/Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexes <b>183</b> .....	194
7.8.5	Versuchte Herstellung des <i>heterobimetallischen</i> Kupfer/Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexes <b>183</b> durch inverse Zugabe der Metalle.....	196
7.9	<b>EPR-Untersuchungen eines Kupfer-Komplexes ausgehend von Ligand 164a</b> .....	196
7.10	<b>Durchführung der CDC-Reaktionen unter Verwendung chiraler Bis(sulfoximin)-Liganden</b> .....	197
7.11	<b>Versuche zur <i>ortho</i>-Manipulation des Liganden 220</b> .....	199
7.11.1	Deprotonierungsreaktion und Deuterierung .....	199
7.11.2	Herstellung des dibromierten Bis(sulfoximin)s <b>222</b> .....	200
7.11.3	Herstellung des diiodierten Bis(sulfoximin)s <b>223</b> .....	201
7.11.4	Herstellung des diphosphanylierten Bis(sulfoximin)s <b>224</b> .....	202
<b>8</b>	<b>Röntgenstrukturanalysen</b> .....	<b>203</b>
<b>8.1</b>	<b>Strukturdaten von 112</b> .....	<b>203</b>
8.1.1	Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ).....	204
8.1.2	Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) .....	205
8.1.3	Bindungswinkel (deg).....	206
8.1.4	Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ).....	207
8.1.5	Torsionswinkel (deg).....	207
<b>8.2</b>	<b>Strukturdaten von <i>epi</i>-112</b> .....	<b>208</b>
8.2.1	Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ).....	209
8.2.2	Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) .....	210
8.2.3	Bindungswinkel (deg).....	211
8.2.4	Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ).....	212
8.2.5	Torsionswinkel (deg).....	213
<b>8.3</b>	<b>Strukturdaten von 127</b> .....	<b>213</b>
8.3.1	Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ).....	214
8.3.2	Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) .....	216
8.3.3	Bindungswinkel (deg).....	217
8.3.4	Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ).....	218
8.3.5	Torsionswinkel (deg).....	219
<b>8.4</b>	<b>Strukturdaten von 164a</b> .....	<b>220</b>
8.4.1	Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ).....	221
8.4.2	Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) .....	223
8.4.3	Bindungswinkel (deg).....	224
8.4.4	Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ).....	226
8.4.5	Torsionswinkel (deg).....	227



<b>8.5</b>	<b>Strukturdaten von 164b .....</b>	<b>228</b>
8.5.1	Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) .....	230
8.5.2	Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) .....	232
8.5.3	Bindungswinkel (deg) .....	233
8.5.4	Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) .....	235
8.5.5	Torsionswinkel (deg) .....	236
<b>9</b>	<b>Literatur und Anmerkungen.....</b>	<b>239</b>

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Drei-Punkt Modell zur Veranschaulichung der Wechselwirkung chiraler Moleküle mit Rezeptoren.....	2
Abbildung 1.2:	Schematische Darstellung eines Enzyms. <sup>[12]</sup> .....	3
Abbildung 1.3:	Schematische Darstellung eines chiralen Metall-Ligand-Komplexes. <sup>[12]</sup> .....	5
Abbildung 1.4:	Privilegierte C <sub>1</sub> -symmetrische Liganden. ....	5
Abbildung 1.5:	Privilegierte C <sub>2</sub> -symmetrische Liganden. ....	6
Abbildung 1.6:	Allgemeine Darstellung eines M <sup>1</sup> -M <sup>2</sup> -BINOL-Komplexes. ....	8
Abbildung 1.7:	Im Arbeitskreis <i>Reggeline</i> erstmals synthetisiertes Methylsulfoximin <b>10</b> und geminales Bis(sulfoximin) <b>11</b> . ....	10
Abbildung 1.8:	Vergleich der generischen Struktur der Methylsulfoximine <b>10</b> und <b>12</b> mit erfolgreichen literaturbekannten Liganden. ....	10
Abbildung 1.9:	Generische Formel der Bis(oxazolin)-Liganden <b>6</b> , Bis(sulfinyl)imidoamidin <b>15</b> und Bis(sulfoximin) <b>11</b> . ....	11
Abbildung 1.10:	Struktureller Vergleich eines möglichen <i>heterobimetallischen</i> Bis(sulfoximin)-Komplexes <b>16</b> mit dem <i>heterobimetallischen</i> System <b>17</b> nach <i>Börner</i> . ....	12
Abbildung 2.1:	Cyclische Sulfonimide <b>18</b> und <i>epi-18</i> als Edukte zur Synthese diverser sulfoximinischer Liganden für die asymmetrische Übergangsmetall-Katalyse. ....	13
Abbildung 3.1:	Carbonylnitrosyl( $\eta^3$ -allyl)molybdän-Komplexe, R = H, Neomenthyl. ....	16
Abbildung 3.2:	<sup>13</sup> C-NMR-Verschiebungen verschiedener Palladium-Allylkomplexe. ....	17
Abbildung 3.3:	$\beta$ -Aminoalkylphosphane als Liganden in asymmetrischen Grignard-Kreuzkupplungs-Reaktionen. ....	19
Abbildung 3.4:	Vergleich der chiralen Liganden <b>28a</b> und <b>32</b> . ....	20
Abbildung 3.5:	VALAP-Ligand <b>41</b> und abgeleitete Liganden <b>42a-f</b> nach <i>Saitoh</i> , zudem durchgeführte AAA-Reaktion. <sup>[92]</sup> .....	22
Abbildung 3.6:	Sulinylimin-Liganden nach <i>Ellman</i> im Vergleich mit generischem PHOX-Liganden <b>3</b> und durchgeführte AAA-Reaktion. ....	23
Abbildung 3.7:	Allgemeine Struktur eines Sulfoximines. ....	25
Abbildung 3.8:	Strukturen möglicher Sulfoximin-Metallkomplexe. ....	26
Abbildung 3.9:	Schematische Darstellung von $\beta$ -Hydroxysulfoximin-Liganden nach <i>Bolm</i> et al. ....	28
Abbildung 3.10:	Generische Struktur geminaler Bis(sulfoximin)e nach <i>Reggeline</i> et al. ....	28
Abbildung 3.11:	Sulfoximinische <i>N,N</i> -Liganden. ....	29

Abbildung 3.12:	Sulfoximin-Ligand <b>59</b> nach Tye und BINOL-substituierter Sulfoximin-Ligand <b>60</b> nach Reetz et al. ....	30
Abbildung 3.13:	Generische <i>P,N</i> -Liganden nach Gais et al. sowie durchgeführte AAA-Reaktion. ....	33
Abbildung 3.14:	Allgemeine Darstellung eines (S,S,S)-M <sup>1</sup> -M <sup>2</sup> -BINOL-Komplexes. ....	37
Abbildung 3.15:	Allgemeine Darstellung von Salen-Liganden. ....	43
Abbildung 3.16:	<i>Heterobimetallischer Schiff'sche-Base-Komplex</i> nach Wei et al. ....	45
Abbildung 4.1:	Vergleich der <sup>31</sup> P-NMR-Spektren von Chlordiphenylphosphan und boranisiertem Chlordiphenylphosphan. ....	56
Abbildung 4.2:	Vergleich der <sup>13</sup> C-NMR-Spektren der Verbindungen <b>122</b> , <b>10</b> und <b>120</b> sowie Zuordnung der Signale. ....	60
Abbildung 4.3:	Kristallstrukturen und Strukturformeln der <i>S</i> -epimeren Liganden <b>112</b> und <i>epi</i> - <b>112</b> . ....	63
Abbildung 4.4:	Strukturformel und Einkristallstruktur des Nebenproduktes <b>127</b> . ....	66
Abbildung 4.5:	Vergleich der <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von boranisiertem Liganden <b>111a</b> , deboranisiertem Liganden <b>d111a</b> , DABCO-Boran-Komplex <b>131</b> und DABCO <b>132</b> . ....	72
Abbildung 4.6:	Erhaltene <sup>31</sup> P-NMR-Spektren nach schrittweiser Zugabe von Allylpalladiumchlorid-Dimer zu einer Lösung des Liganden <b>d111a</b> in CDCl <sub>3</sub> . ....	73
Abbildung 4.7:	<sup>31</sup> P-NMR-Spektren nach schrittweiser Zugabe von Allylpalladiumchlorid-Dimer zu einer Lösung des Liganden <b>d112</b> in CDCl <sub>3</sub> . ....	76
Abbildung 4.8:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren von racemischen <b>36a</b> , versetzt mit den jeweils angegebenen Mengen Eu(hfc) <sub>3</sub> als Shift-Reagenz und enantiomerenangereichertes <i>S</i> - <b>36a</b> nach Holbach. <sup>[168]</sup> ....	80
Abbildung 4.9:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <i>rac</i> - <b>36b</b> , versetzt mit den jeweils angegebenen Mengen Eu(hfc) <sub>3</sub> als Shift-Reagenz. ....	81
Abbildung 4.10:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <i>rac</i> - <b>146</b> , versetzt mit den jeweils angegebenen Mengen Eu(hfc) <sub>3</sub> als Shift-Reagenz. ....	82
Abbildung 4.11:	Von Bharatam et. al mittels <i>ab initio</i> Molekülorbital- und Dichtefunktional-Berechnungen untersuchte Sulfoximine. <sup>[184]</sup> ....	88
Abbildung 4.12:	Gegenüberstellung der Kristallstrukturen der Liganden <b>112</b> und <i>epi</i> - <b>112</b> unter Hervorhebung der O-S-N-C-Torsionswinkel. ....	89
Abbildung 4.13:	Strukturfragment als Grundlage zur Analyse kristallographischer Daten in der <i>Cambridge Structural Database</i> . ....	89

Abbildung 4.14:	Torsionswinkelverteilungen für das Suchfragment <b>151</b> .....	90
Abbildung 4.15:	Korrelation der S-N-Bindungslänge zu O-S-N-C-Torsionswinkeln in Kristallstrukturen von Sulfoximin.....	91
Abbildung 4.16:	Energieprofil der Rotation der Methylgruppe um die S-N-Bindung in <b>152</b> . Gezeigt ist die elektronische Energie von <b>152</b> als Funktion des O-S-N-C-Torsionswinkels $\varphi$ , berechnet mittels DFT (Gaussian 03, <sup>[186]</sup> Methode: B3LYP/6-31G(d)). .....	92
Abbildung 4.17:	Darstellung der berechneten Strukturen für die (–)-syn-clinale ( <b>153</b> ) und (+)-synclinale-Konformation ( <b>154</b> ) der Verbindung <b>152</b> (DFT-optimierte Strukturen, Methode: B3LYP/6-311G(d,p)). .....	93
Abbildung 5.1:	Kristallstrukturen und Strukturformeln der Liganden <b>164a</b> und <b>164b</b> .....	104
Abbildung 5.2:	Schematische Darstellung des erhofften Koordinationsverhaltens der hergestellten Bis(sulfoximin)e gegenüber zwei unterschiedlichen Metallen $M^1$ und $M^2$ .....	105
Abbildung 5.3:	Generische Zielstrukturen eines <i>heterobimetallischen</i> Titan/Rhodium-Bis(sulfoximin)- ( <b>173</b> ) und eines <i>heterobimetallischen</i> Cadmium/Rhodium- ( <b>174</b> ) Bis(sulfoximin)-Komplexes.....	107
Abbildung 5.4:	Reaktionsgleichung der erhofften Herstellung des Komplexes <b>176</b> und Abbildung der zugehörigen $^1H$ - $^{15}N$ -HMBC-, $^{31}P$ - bzw. $^{31}P$ - $^{31}P$ -COSY-NMR-Spektren. ....	109
Abbildung 5.5:	Kristallstruktur und Strukturformel des nach Umsetzung von OTBS-geschütztem Bis(sulfoximin) <b>162</b> mit Kupfer(II)-Triflat erhaltenen Komplexes <b>178</b> . ....	113
Abbildung 5.6:	Gegenüberstellung der mittels ICR-FT-ESI-MS experimentell bestimmten und berechneten Isotopenverteilungen der erhaltenen Massen und zugeordnete Komplex-Verbindungen. ....	115
Abbildung 5.7:	ESI-MS-Spektren der in Schema 5.10 gezeigten Reaktion unter Variation der Ionisierungsspannung. ....	116
Abbildung 5.8:	ICR-FT-ESI-MS-Spektren der ethanolischen Lösung des Liganden <b>164a</b> nach Zugabe von $Cu(OTf)_2$ unter Variation der Flussrate. ....	117
Abbildung 5.9:	LIFDI-MS-Spektrum einer ethanolischen Lösung der Komplexmischung <b>180</b> bis <b>182</b> und zugehöriger Transmissions-Ionen-Strom (oben).....	119
Abbildung 5.10:	Schematische Darstellung des zur Einstellung unterschiedlicher Mischungszeiten verwendeten Mikromischers.....	121
Abbildung 5.11:	X-Band EPR-Spektren von Kupfer(II)-Triflat gelöst in Ethanol und nach Zugabe eines Äquivalentes des Liganden <b>164a</b> .....	122

Abbildung 5.12:	Repräsentatives ICR-FT-ESI-Massenspektrum einer ethanolischen Lösung des Liganden <b>d164a</b> nach Zugabe von Cu(OTf) <sub>2</sub> und Rh(nbd) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> . ....	124
Abbildung 5.13:	Gegenüberstellung der mittels ICR-FT-ESI-MS bestimmten und berechneten Isotopenverteilungen der erhaltenen Massen und zugeordnete Komplex-Verbindungen.....	125
Abbildung 5.14:	<sup>31</sup> P-NMR-Spektren des Liganden <b>d164a</b> und der Komplexe <b>182</b> , <b>185</b> , sowie <b>183</b> . ....	129
Abbildung 5.15:	Erhaltene <sup>31</sup> P-NMR-Spektren nach portionsweiser Zugabe von Rh(nbd) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> zu Kupfer-Komplex <b>182</b> . ....	131
Abbildung 5.16:	<sup>31</sup> P-NMR-Spektren nach inverser Zugabe der Metalle zu dem Ligand <b>d164a</b> .....	132
Abbildung 5.17:	Ausschnitte der <sup>1</sup> H-NMR-Spektren des Katalyseproduktes <b>204</b> , des Eduktes <i>N</i> -Phenyltetrahydroisochinolin <b>192</b> und einer aufgearbeiteten Reaktionsmischung. ....	139
Abbildung 5.18:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>rac-204</b> ohne Zusatz von Eu(hfc) <sub>3</sub> sowie nach Zugabe von 5 Mol%, 10 Mol% und 15 Mol% chiralem Shift-Reagenz Eu(hfc) <sub>3</sub> . ....	141
Abbildung 5.19:	HPLC-Chromatogramm einer chiralen Trennung von <b>rac-205</b> . ....	142
Abbildung 6.1:	Synthetisierte C <sub>2</sub> -symmetrische Bis(sulfoximin)e. ....	150
Abbildung 6.2:	Koordination von Titan bzw. Titan und Rhodium durch Bis(sulfoximin)-Liganden. ....	151
Abbildung 6.3:	Strukturell nachgewiesener Bis(sulfoximin)-Kupfer-Komplex <b>180</b> . ....	151
Abbildung 6.4:	Charakterisierte Komplexe <b>182</b> und <b>183</b> . ....	152
Abbildung 6.5:	Erste asymmetrische CDC-Reaktion zwischen <b>192</b> und <b>201</b> unter Verwendung der Katalysator-Systeme A – C. ....	153
Abbildung 6.6:	Entwurf eines Bis(sulfoximin)-Liganden <b>208</b> mit geminaler Diaryl-Substitution und struktureller Vergleich zu bereits literaturbekannten Systemen <b>209</b> bis <b>212</b> . ....	154
Abbildung 6.7:	Mögliche Realisierung einer <i>tropos</i> -Achse zur Orientierung der Diphenyleinheiten. ....	156
Abbildung 6.8:	Synthetisierte halogenierte Bis(sulfoximin)e <b>222</b> und <b>223</b> . ....	157
Abbildung 7.1:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des Kupfer-Komplexes <b>182</b> .....	195

# Verzeichnis der Schemata

Schema 3.1:	Gleichgewicht der Isomere <b>21</b> und <b>22</b> und gebildetes Produkt <b>23</b> .....	16
Schema 3.2:	Allgemeine Darstellung einer Pd-katalysierten allylischen Substitution und allgemeine Struktur eines PHOX-Liganden. ....	18
Schema 3.3:	VALPHOS-Derivate <b>28c</b> , <b>33</b> und <b>34</b> nach <i>Anderson</i> und durchgeführte AAA-Reaktion. ....	20
Schema 3.4:	$\pi$ -Allylkomplexe nach <i>Anderson</i> . <sup>[90]</sup> .....	21
Schema 3.5:	Umsetzung des cyclischen Sulfonimides <b>18</b> mit Kohlenstoff-Nucleophilen zu dem Methylsulfoximin <b>10</b> und dem geminalen Bis(sulfoximin) <b>11</b> . ....	26
Schema 3.6:	Umsetzung des Sulfoximines <b>51</b> mit Meerwein-Salz. ....	27
Schema 3.7:	Sulfoximin- <i>P,N</i> -Liganden nach <i>Bolm</i> und mit diesen durchgeführte Iridium-katalysierte asymmetrische Hydrierung. ....	31
Schema 3.8:	Naphthyl-verbrückte <i>P,N</i> -Liganden nach <i>Bolm</i> et al. und mit diesen durchgeführte asymmetrische Hydrierungsreaktionen. ....	32
Schema 3.9:	Nitroaldol-Reaktion mit chiralem Lanthan-Lithium-BINOL-Katalysator (LLB) nach <i>Shibasaki</i> et al. ....	37
Schema 3.10:	Vorgeschlagener Mechanismus der LLB-katalysierten Nitroaldol-Reaktion nach <i>Shibasaki</i> et al. <sup>[37]</sup> .....	38
Schema 3.11:	Unterschiedliche Koordinationsverhältnisse von Hybridliganden nach <i>Braunstein</i> . <sup>[117]</sup> .....	39
Schema 3.12:	Verdeutlichung der Freisetzung einer Donorposition aus einem bidentaten Chelatkomplexes. ....	40
Schema 3.13:	Selektive Koordination von Eisen und Kupfer durch zwei Phosphinooxazolin-Liganden <b>81</b> nach <i>Braunstein</i> . ....	40
Schema 3.14:	Cyclopropanierungsreaktion von Styrol mit Ethyldiazoacetat nach <i>Braunstein</i> . ....	41
Schema 3.15:	Chelatisierung von Platin- oder Palladium-(II)-Verbindungen durch Ligand <b>87</b> . ....	42
Schema 3.16:	Selektive Titan-Koordination durch Ligand <b>87-Li</b> . ....	42
Schema 3.17:	Bildung unterschiedlicher <i>heterobimetallischer</i> Komplexe ausgehend von Titan-Komplex <b>91</b> . ....	43
Schema 3.18:	Komplexierung von Titan und Palladium durch Salenophos-Liganden nach <i>Börner</i> et al. ....	44
Schema 3.19:	<i>Heterobimetallische</i> Salen-Liganden nach <i>Shibasaki</i> et al. ....	46
Schema 3.20:	Nitro-Mannich-Reaktion nach <i>Shibasaki</i> et al. ....	46

Schema 3.21:	Gleichgewicht zwischen einem dimeren $\mu$ -Oxo-verbrückten Titan-Salen-Komplex <b>103</b> und einem kationischen Vanadium-Salen-Komplex <b>104</b> nach <i>North</i> et al. ....	48
Schema 3.22:	Templat-induzierte Bildung eines <i>heterobimetallischen</i> Komplexes <b>109</b> .....	49
Schema 4.1:	Variable Positionen zur Realisierung verschiedener <i>P,N</i> -Liganden dargestellt am Grundgerüst <b>110</b> . ....	52
Schema 4.2:	Herstellung des nicht boranierten phosphinitischen Liganden <b>d111a</b> und erhaltenes Nebenprodukt <b>115</b> .....	55
Schema 4.3:	Versuch der Herstellung des boranierten Liganden <b>111a</b> mittels boranisiertem CIPPh <sub>2</sub> analog einer Vorschrift von <i>Dahlenburg</i> et al. <sup>[137]</sup> .....	56
Schema 4.4:	Erfolgreiche Synthese des phosphinitischen Liganden <b>111a</b> ausgehend von Methylsulfoximin <b>10</b> .....	57
Schema 4.5:	Synthese des Liganden <b>111b</b> ausgehend von <i>tert</i> -Butylsulfoximin <b>116</b> .....	57
Schema 4.6:	Synthesestrategie zur Herstellung des Liganden <b>112</b> . ....	58
Schema 4.7:	Vermuteter Mechanismus der Bildung chlorierter Nebenprodukte in Mesylierungsreaktionen geminaler Bis(sulfoximin)e. <sup>[64]</sup> .....	59
Schema 4.8:	Identifizierte Produkte nach der Reaktion von Methylsulfoximin <b>10</b> mit Triethylamin und Mesylchlorid. ....	59
Schema 4.9:	Synthese des mesylierten Methylsulfoximins <b>121</b> . ....	61
Schema 4.10:	Umsetzung von mesyliertem Methylsulfoximin <b>121</b> mit unterschiedlichen Diphenylphosphid-Boran-Komplexen. ....	61
Schema 4.11:	Umsetzung von mesyliertem Methylsulfoximin <b>epi-121</b> mit Kaliumdiphenylphosphid-Boran-Komplex. ....	63
Schema 4.12:	Synthesestrategien zur Herstellung des Liganden <b>113</b> . ....	64
Schema 4.13:	Versuchte Umsetzung des Sulfonimides <b>18</b> mit deprotoniertem Methyl-diphenylphosphan-Boran-Komplex <b>123</b> . ....	65
Schema 4.14:	Bildung der isolierten Nebenprodukte <b>127</b> und <b>128</b> über das Aziridin <b>126</b> . ....	66
Schema 4.15:	Versuchte Umsetzung des Sulfonimides <b>18</b> mit deprotoniertem Methyl-diphenylphosphan <b>129</b> .....	67
Schema 4.16:	Versuch der Umsetzung von deprotoniertem Methylsulfoximin <b>124</b> mit Chlordiphenylphosphan und erfolgreiche Synthese von <b>113</b> unter Verwendung von Phenyl-diphenylphosphinit.....	68
Schema 4.17:	Synthese des Liganden <b>epi-113</b> durch Reaktion von OTBS-geschütztem Methylsulfoximin <b>epi-124</b> mit Phenyl-diphenylphosphinit <b>130</b> .....	69

Schema 4.18:	Schematische Verdeutlichung der Einführung und Abspaltung einer Boranschutzgruppe für Phosphane.....	70
Schema 4.19:	Möglichkeiten der Deboranierung und Metall-Komplexierung von Phosphan-Boranen. ....	70
Schema 4.20:	Darstellung des Palladium-Komplexes <b>133</b> ausgehend vom phosphinitischen Liganden <b>d111a</b> . ....	74
Schema 4.21:	Darstellung des Palladium-Komplexes <b>134</b> ausgehend vom phosphinitischen Liganden <b>d112</b> . ....	75
Schema 4.22:	Asymmetrische Palladium-katalysierte Substitution.....	77
Schema 4.23:	Mechanismus der allylischen Substitution (BSA-Methode).....	78
Schema 4.24:	Palladium-katalysierte allylische Substitutionen: Testsysteme für neue Liganden.....	79
Schema 4.25:	Mögliche Komplexgeometrien eines Palladium-Komplexes ausgehend von Ligand <b>d112</b> .....	88
Schema 4.26:	Übergangszustandes-Modelle für allylische Substitutionsreaktionen mit: A: Phosphinitischen Typ 3-; B: Phosphanischen Typ 3-; C: Phosphanischen Typ 2-Sulfoximin-Liganden. ....	94
Schema 5.1:	Strukturelle Variationen des Grundgerüsts <b>161</b> zur Synthese potentieller Liganden für die <i>heterobimetallische</i> Katalyse. ....	98
Schema 5.2:	Erfolglose Direktsynthese geminal dimethylierter Bis(sulfoximin)e <b>165</b> .....	99
Schema 5.3:	Schematische Darstellung der Zersetzung von geminal dimethylierten Bis(sulfoximin)en. ....	99
Schema 5.4:	Synthese des Liganden <b>163a</b> ausgehend von Methylenbis(sulfoximin) <b>11</b> .....	100
Schema 5.5:	Geminale Dimethylierung von <b>163a</b> . ....	101
Schema 5.6:	Zersetzung des Liganden <b>163b</b> . ....	101
Schema 5.7:	Synthese des mesylierten Bis(sulfoximin)s <b>171</b> und Umsetzung zu <b>164a</b> . ....	102
Schema 5.8:	Umsetzung von mesyliertem Bis(sulfoximin) <b>171</b> mit Kaliumdiphenylphosphid-Boran-Komplex und Methyljodid. ....	103
Schema 5.9:	Versuche der Koordination eines Cadmium-Ions durch Ligand <b>164a</b> . ....	111
Schema 5.10:	Versuch zur Herstellung des Kupfer-Komplexes <b>179</b> nach Zugabe von boranisiertem Liganden <b>164a</b> zu Cu(OTf) <sub>2</sub> . ....	114
Schema 5.11:	Synthese des <i>heterobimetallischen</i> Bis(sulfoximin)-Komplexes <b>183</b> . ....	123
Schema 5.12:	Schrittweise NMR-spektroskopische Untersuchung der Bildung eines <i>heterobimetallischen</i> Bis(sulfoximin)-Komplexes <b>183</b> . ....	128



Schema 5.13:	Stark vereinfachte Reaktionsgleichung einer CDC-Reaktion. ....	134
Schema 5.14:	Enantioselektive CDC-Reaktion zwischen 2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin <b>192</b> und Phenylacetylen <b>193</b> nach <i>Li</i> et al. ....	135
Schema 5.15:	Vorschlag eines radikalischen Reaktionsmechanismus nach <i>Li</i> et al. <sup>[265]</sup> ....	135
Schema 5.16:	Vorschlag eines ionischen Reaktionsmechanismus nach <i>Li</i> et al. <sup>[265]</sup> ....	136
Schema 5.17:	Herstellung eines Malonsäuredimethylester-Rhodium-Komplexes. ....	137
Schema 5.18:	Geplante CDC-Reaktion unter Verwendung des <i>heterobimetallischen</i> Kupfer-Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexes <b>183</b> (Cu/Rh-L*). ....	138
Schema 5.19:	Modellvorstellung zum Übergangszustand einer CDC-Reaktion unter Verwendung des <i>heterobimetallischen</i> Kupfer/Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexes <b>183</b> als Katalysator. ....	138
Schema 5.20:	CDC-Reaktionen mit unterschiedlichen Katalysator-Systemen. ....	144
Schema 6.1:	Neue sulfoximinische <i>P,N</i> -Liganden. ....	147
Schema 6.2:	Ergebnisse der katalytischen Reaktion von <b>rac-35a</b> mit Malonsäuredimethylester unter Verwendung der angegebenen Liganden. ....	148
Schema 6.3:	Möglicher Übergangszustand in allylischen Substitutionsreaktionen unter Verwendung eines deboranierten, <i>ortho</i> -disubstituierten, sulfoximinischen <i>P,N</i> -Liganden. ....	149
Schema 6.4:	Von <i>J.P. Kaiser</i> synthetisiertes freies Bis(sulfoximin) <b>213</b> , dessen denkbare Umsetzung mit einem chiralen Epoxid <b>214</b> zu Ligand <b>215</b> und Weiterreaktion zu Ligand <b>208</b> . ....	155
Schema 6.5:	Mögliche Umsetzungen des freien Bis(sulfoximin)s <b>213</b> mit 1,1-Diphenylethylenoxid <b>216</b> unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. ....	155
Schema 6.6:	Erfolgreiche zweifache Deuterierung der <i>ortho</i> -Positionen im aromatischen System des geminalen Bis(sulfoximin)s <b>220</b> . ....	157
Schema 6.7:	Erfolgreiche Synthese des Liganden <b>224</b> ausgehend von dem geminal dimethylierten Bis(sulfoximin) <b>220</b> . ....	157

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Katalytische Ergebnisse der acylischen Liganden <b>67</b> in Palladium-katalysierten AAA-Reaktionen nach <i>Gais</i> et al.....	34
Tabelle 3.2:	Katalytische Ergebnisse der cyclischen Liganden <b>68a</b> und <b>b</b> in Palladium-katalysierten AAA-Reaktionen nach <i>Gais</i> et al. ....	35
Tabelle 3.3:	Katalytische Ergebnisse in Nitro-Mannich-Reaktionen nach <i>Shibasaki</i> et al.....	47
Tabelle 4.1:	Palladium-katalysierte allylische Substitution von Propenylderivaten mit Dimethylmalonat unter Verwendung sulfoximinischer <i>P,N</i> -Liganden.....	85
Tabelle 5.1:	CDC-Reaktion zwischen <i>N</i> -Phenyltetrahydroisochinolin <b>192</b> und Malonsäuredimethylester <b>201</b> unter Verwendung von Bis(sulfoximin)en als chirale Liganden. ....	144

# Abkürzungen und Akronyme

AAA	asymmetrische allylische Alkylierung
abs.	absolutiert
Äq.	Äquivalente
ber.	berechnet
BH <sub>3</sub> ·THF	Boran-THF-Komplex
BuLi	Butyllithium
BSA	Bis- <i>N,O</i> -trimethylsilylacetamid
CDCl	Deuterochloroform
ClPPH <sub>2</sub>	Chlordiphenylphosphan
cod	Cycloocta-1,5-dien
d	Dublett
DABCO	Diazabicyclo-[2,2,2]-octan
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DMM	Dimethylmalonat
DPPA	1,3-Diphenylprop-2-enyl-1-acetat
DPPM	1,3-Diphenylprop-2-en-1-ylmalonsäuredimethylester
<i>dr</i>	diastereomeric ratio
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
EE	Essigester
Ed.	Edukt
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtNMe <sub>2</sub>	Ethyldimethylamin
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
hfc	[3-(Heptafluoropropylhydroxymethylen)-(+)-camphorat]
HMBC	Heteroatom multiple bond correlation
HMDS	-hexamethyldisilazan
HSQC	Heteronuclear single-quantum coherence
Kat.	Katalysator

KOAc	Kaliumacetat
KO <sup>t</sup> Bu	Kalium- <i>tert</i> -butylat
M	Metall
m	Multipllett
MeI	Methyliodid
MsCl	Mesylchlorid
MeLi	Methylithium
MsCl	Methansulfonsäurechlorid
MsOMs	Methansulfonsäureanhydrid
<i>m/z</i>	Ionenmasse/Ionenladung
nbd	Norbornadien
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin
NMR	Nuclear-Magnetic-Resonance
PE	Pentan
Pr.	Produkt
s	Singulett
T	Temperatur
t	Triplett
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl-
THF	Tetrahydrofuran
Tf	Trifluormethansulfonyl-
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin





# 1 Einleitung

*Louis Pasteur* stellte 1848 eine Lösung mit gleichen Anteilen von L- und D-Weinsäure (Paraweinsäure), Soda und Ammoniak her, in welcher sich nach einigen Tagen Kristalle gebildet hatten.<sup>[1]</sup> Diese Kristalle wiesen spiegelbildliche hemiedrische Kristallflächen auf, welche es ihm ermöglichten, eine Separation der beiden unterschiedlichen Kristallformen mittels einer Pinzette durchzuführen. Nachdem er getrennte Lösungen der jeweils spiegelbildlichen Kristalle herstellte, beobachtete er, dass diese die Ebene von linear polarisiertem Licht um den gleichen Betrag, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen drehten. *Pasteur* gelang mit Hilfe dieses Experimentes nicht nur die erste Racemattrennung, die Trennung einer 1:1-Mischung zweier zueinander spiegelbildlichen, also chiraler Verbindungen (Enantiomere), sondern leitete mit diesem Experiment den Beginn der sogenannten Stereochemie ein. Enantiomere einer chiralen Verbindung weisen in ihrer Reaktivität gegenüber achiralen Reaktionspartnern keinerlei Unterschiede auf. Sie unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften lediglich in der optischen Aktivität, alle anderen physikalischen Eigenschaften sind nahezu identisch.<sup>[2]</sup>

Auf molekularer Ebene beeinflusst die Chiralität von Verbindungen aber oftmals wichtige Vorgänge in der belebten Natur, zum Beispiel Erkennungsmechanismen oder Interaktionsprozesse in biochemischen oder pharmakologischen Vorgängen.<sup>[3]</sup> Bereits ein Jahr nach der Entdeckung von *Pasteur* postulierte 1849 *Emil Fischer*, dass ein Rezeptor und ein Wirkstoff wie Schlüssel und Schloss zueinander passen müssen, um eine biochemische Wirkung entfalten zu können. Dieses Prinzip trifft auch noch nach heutigen Erkenntnissen auf die Wechselwirkung zwischen enantiomerenreinen Arzneistoffen und Rezeptoren zu (siehe Abbildung 1.1).<sup>[4]</sup>

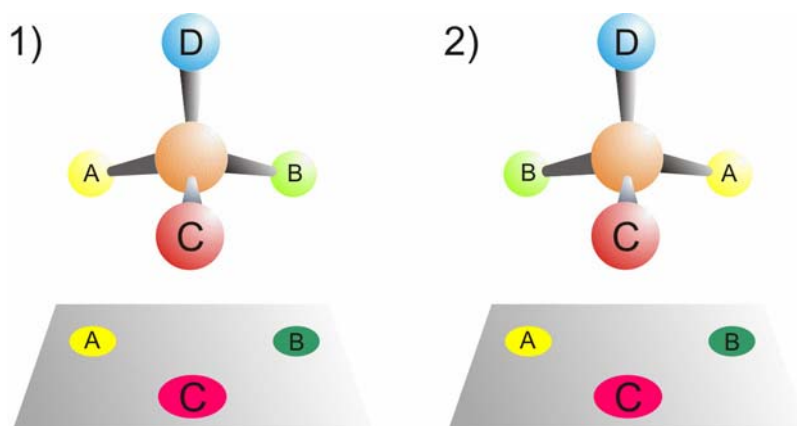


Abbildung 1.1: Drei-Punkt Modell zur Veranschaulichung der Wechselwirkung chiraler Moleküle mit Rezeptoren.

Ein Modell, das diese Wechselwirkungen verdeutlicht ist das Drei-Punkt Modell. Es geht davon aus, dass stereoselektive Rezeptoren meist drei Bindungsstellen aufweisen,<sup>[5, 6]</sup> welche in Abbildung 1.1 vereinfachend als zweidimensionale Flächen dargestellt sind. Falls nun enantiomere Wirkstoffmoleküle (schematisch dargestellte, spiegelbildliche Tetraeder) mit einem einheitlich konfigurierten Rezeptor wechselwirken, ist es nicht unerheblich, wie ihre Substituenten räumlich angeordnet sind (farbige Kugeln). Eine „passende“ Wechselwirkung zwischen Wirkstoff und Rezeptor kommt nur dann zustande, wenn alle (gleichfarbigen) Gruppen miteinander wechselwirken können. Somit kommt es offensichtlich im Fall 1 zu einer Wechselwirkung (Bindung) zwischen Rezeptor und Wirkstoff, im Fall 2 bleibt diese aus.

1984 verdeutlichte *Ariëns* in einem Artikel „Stereochemistry, a Basis for sophisticated Nonsense in Pharmacokinetics and Clinical Pharmacology“, dass eine Stereoisomerentrennung von Wirkstoffen in Medikamenten notwendig ist,<sup>[7]</sup> da ein sehr hoher Anteil der eingenommenen Arzneistoffmenge in Therapeutika als Isomerengemische vorliegen. Dieser „Isomeren-Ballast“ trage entweder zur therapeutischen Wirkung nichts oder nur wenig bei, könne die Vorhersage von Pharmakokinetiken erschweren oder im schlimmsten Fall Nebenwirkungen hervorrufen. Daher erfolgt die Neuzulassung von chiralen Medikamenten nur, wenn die Wirkungen beider Enantiomere geprüft sind. Nicht zuletzt aus diesen Gründen ist es notwendig, Methoden zur gezielten Herstellung optisch aktiver Verbindungen zu entwickeln.

Hierbei ist die Natur das Vorbild: Mit Hilfe von Enzymen werden in lebenden Systemen stereoselektiv Reaktionen katalysiert. Entgegen anderer Methoden, wie der von *Pasteur* durchgeführten Racematspaltung oder auxiliargesteuerten Synthesen, in denen man ein chi-



rales Hilfsreagenz in stöchiometrischen Mengen einsetzen muss, kann in katalytischen Reaktionen mit einer sehr kleinen Menge eines chiralen Katalysators selektiv eine große Menge einer enantiomerenreinen Verbindung hergestellt werden. Hierbei ist es unerheblich, ob der Katalysator ein Enzym oder ein synthetisch hergestellter Katalysator ist.

Enzyme, die meist hoch stereoselektiv Reaktionen katalysieren,<sup>[8, 9]</sup> bedienen sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen aktivem Zentrum des Enzyms und dem Substrat im Zusammenspiel mit nicht bindenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, elektrostatischen und sterischen Interaktionen, um die Substrate zu präorientieren, den Übergangszustand zu stabilisieren und somit hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und Stereoselektivitäten in Reaktionen zu erreichen.<sup>[10, 11]</sup> Modellhaft kann man sich vorstellen, dass das katalytisch aktive Zentrum in der aktiven Tasche des Enzyms von einem Substrat dabei lediglich durch einen engen Kanal erreicht werden kann, der somit einen wichtigen Beitrag zur Selektivität leistet.<sup>[12]</sup> Dies ist schematisch in Abbildung 1.2 dargestellt. Das Proteinrückgrat ist nicht starr, sondern „faltet“ sich bedingt durch die oben beschriebenen Faktoren vor dem katalytischen Schritt derart, dass es die gewünschte Orientierung der Reaktanden optimal unterstützen kann.

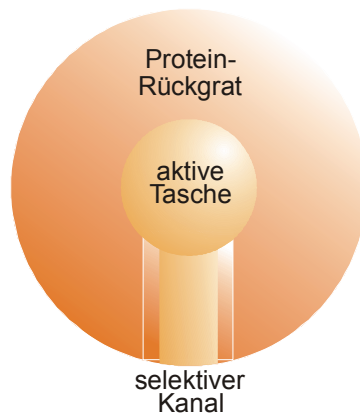


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung eines Enzyms.<sup>[12]</sup>

Die Mechanismen der Wirkungsweisen von Enzymen beinhalten oft die kooperative Wirkung von zwei oder mehreren aktiven Zentren. Etwa ein Drittel aller Enzyme weist dabei entweder ein oder mehrere Metallzentren in seiner aktiven Tasche auf.<sup>[12]</sup> In der Literatur findet man viele Informationen über die Strukturen gerade auch dinuclearer Metalloenzyme,<sup>[13]</sup> allerdings ist es immer noch ein großes Problem deren katalytische Reaktionen mechanistisch zu untersuchen<sup>[14, 15]</sup> und hierbei im Besonderen die Rolle der Metallionen während des katalytischen Schrittes zu identifizieren.<sup>[16, 17]</sup>

Den hohen Selektivitäten von Enzymen steht meist eine geringe Substrattoleranz gegenüber.<sup>[11]</sup> Dies stellt allerdings einen sehr großen Nachteil dar und begrenzt deren breite Einsatzfähigkeit.

Aus diesen Gründen ist man bestrebt, mit der Natur als Vorbild, niedermolekulare Katalysatorsysteme zu entwickeln, die die Möglichkeit der einfachen strukturellen Modifikation bieten, um die Katalysatorstruktur leicht an eine spezifische Applikation oder Substratstruktur anpassen zu können. Somit ist es nicht verwunderlich, dass in den letzten Jahrzehnten enorme Anstrengungen unternommen wurden, um möglichst selektive und breit einsetzbare Katalysatorsysteme herzustellen.<sup>[18-20]</sup> Da bisweilen noch keine leicht anwendbare Methode entwickelt werden konnte, um die katalytische Aktivität oder Selektivität eines Katalysatorsystems vorherzusagen, ist man noch auf deren empirische Entwicklung angewiesen, was eine wichtige Aufgabe der präparativen Chemie darstellt.<sup>[21]</sup>

Die große Mehrheit, der mit synthetisch hergestellten Katalysatoren durchgeführten asymmetrischen Reaktionen, bedient sich chiraler Komplexe, welche auf Hauptgruppenelementen oder Übergangsmetallen basieren.<sup>[22]</sup> Unter anderem werden folgende Wirkungsprinzipien dabei beobachtet: Ein wenig reaktives Elektrophil wird durch Koordination an eine chirale Lewis-Säure aktiviert; hierbei reagiert das Nucleophil bevorzugt mit dem Elektrophil/Katalysator-Komplex zu einem enantiomerenangereicherten Produkt, oder wenig reaktive Nucleophile werden durch chirale Lewis-Basen koordiniert und der resultierende Nucleophil/Katalysator-Komplex reagiert mit dem Elektrophil zu einer optisch aktiven Verbindung.<sup>[23]</sup>

Im Fall von rein organischen Katalysatorsystemen spricht man von Organokatalyse. Trotz der steigenden Anzahl an Publikationen in der jüngeren Zeit spielt diese allerdings für die breite Anwendung im Gegensatz zu der Metallkatalyse noch eine untergeordnete Rolle.<sup>[24, 25]</sup>

Weitaus etablierter sind die bereits erwähnten Metallkomplexe in der Katalyse. Sie stellen dabei meist eine Kombination aus optisch aktiven organischen Liganden und Metallen, die in unterschiedlichen Oxidationsstufen auftreten können, dar. Dabei kann unterschieden werden zwischen *mono-* und *bimetallischen Katalysatorsystemen*. In der Klasse der bimetallischen Katalysatoren differenziert man zwischen *homobimetallischen* und *heterobimetallischen* Systemen. Die wichtigste Klasse an Übergangsmetall-Katalysatoren stellen zur Zeit noch die monometallischen Systeme dar. Liganden beider Klassen beeinflussen dabei jeweils die

Metallzentren in ihrer Reaktivität und Selektivität derart, dass eines der beiden möglichen Enantiomere im Überschuss gebildet wird.<sup>[26]</sup>

Um ein hohes Maß an Enantioselektivität in diesen Systemen zu erreichen sollte der Reaktand so am Metallzentrum orientiert sein, dass lediglich nur eine favorisierte Angriffsmöglichkeit innerhalb der „katalytischen Hemisphäre“ gegeben ist. Alle weiteren Orientierungsmöglichkeiten der Reaktanden am Metall werden vom chiralen Liganden (chirale Ligandenhemisphäre) verhindert (siehe Abbildung 1.3).

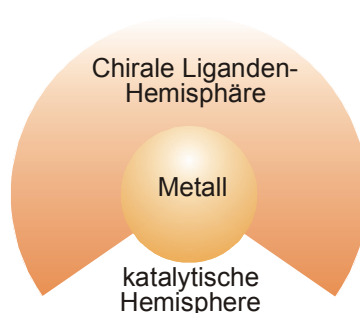


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung eines chiralen Metall-Ligand-Komplexes.<sup>[12]</sup>

Neben den häufig erfolgreich in der monometallischen Übergangsmetall-Katalyse eingesetzten Diphosphan-Liganden<sup>[27-29]</sup> findet man heute eine beeindruckende Vielfalt an mono-, bi- und multidentaten Liganden mit koordinierenden P-, N- oder O-Atomen.<sup>[30]</sup> In der Entwicklung verschiedener Katalysatorsysteme zeichnen sich einige Strukturen ab, die als „privilegierte Strukturen“ bzw. „privilegierte Liganden“ in der Literatur Erwähnung finden.<sup>[31, 32]</sup> Zu diesen zählen unter anderem Ferrocenylphosphan-Liganden **1**, Cinchona-Alkaloid-Derivate **2** und Phosphinooxazoline (PHOX) **3** (Abbildung 1.4).

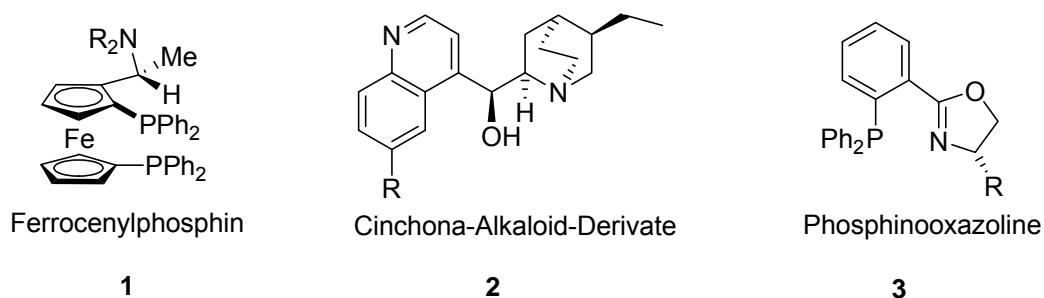


Abbildung 1.4: Privilegierte C<sub>1</sub>-symmetrische Liganden.

Unter den erwähnten „privilegierten Liganden“ finden sich auch viele  $C_2$ -symmetrische Ligandensysteme. In den frühen 1970er Jahren beschrieb *Kagan*, dass in einer mit  $C_2$ -symmetrischen Katalysatoren durchgeführten Reaktion die Zahl der möglichen Katalysator-Substrat-Anordnungen, mithin auch die konkurrierenden Reaktionspfade, um den Faktor zwei reduziert werden. Dies könnte positive Auswirkungen auf die Enantioselektivität haben und zudem mechanistische Analysen erleichtern.<sup>[33, 34]</sup> Typische Beispiele „privilegierter“  $C_2$ -symmetrischer Liganden stellen BINOL-Liganden **4**, BINAP-Liganden **5**, Bis(oxazolin)e **6**, TADDOLe **7** oder Salen-Liganden **8** dar (Abbildung 1.5).

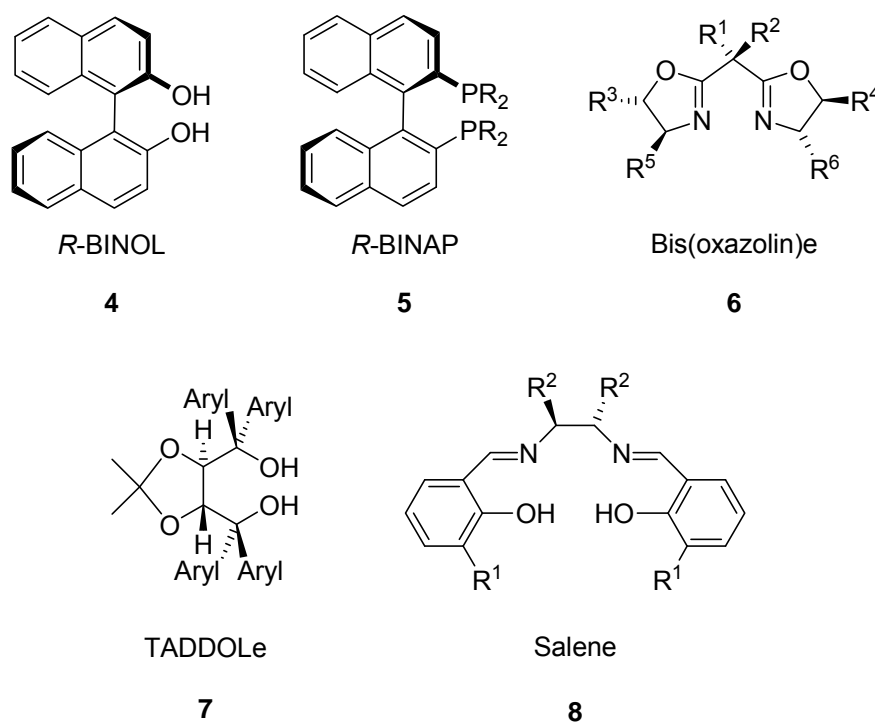


Abbildung 1.5: Privilegierte  $C_2$ -symmetrische Liganden.

Seit einiger Zeit verfolgt man einen weiteren Ansatz, erfolgreiche Katalysesysteme zu entwickeln: Man ist bestrebt, eine synergistische Aktivierung des Elektrophils und des Nucleophils durch *einen* Ligandenkomplex zu erreichen. Dabei aktivieren und präorientieren Katalysatoren die Reaktionspartner in einer den Enzymen vergleichbaren kooperativen Weise so, dass sie aufgrund räumlicher Nähe zueinander in selektiver Weise reagieren.<sup>[22]</sup> Diese Konzepte der so genannten *bifunktionalen Katalyse* wurden in verschiedenen Artikeln beschrieben oder zusammengefasst.<sup>[35-42]</sup>

Bifunktionale Katalysatoren stellen für eine katalytische Reaktion zwei oder mehrere funktionelle Gruppen (bzw. Metalle) zur Verfügung. Während des katalytischen Schrittes kann es zum Auftreten unterschiedlicher Mechanismen kommen: Einerseits kann ein Substrat von einer funktionellen Einheit gebunden und aktiviert werden und reagiert schließlich mit der weiteren funktionellen Gruppe zum Produkt ab, oder die beiden Substrate werden gleichzeitig am Katalysator gebunden und reagieren dann in einer quasi intramolekularen Reaktion zum Produkt.<sup>[39]</sup>

Unter den bifunktionalen Systemen haben die bereits angesprochenen *bimetallischen Katalysatorsysteme* eine herausragende Rolle eingenommen. Im Vergleich zu zahlreich publizierten achiralen dinuclearen Komplexen gibt es nur relativ wenige Veröffentlichungen, die sich mit der Synthese und Anwendung von *chiralen bimetallischen Katalysatoren* befassen. Zwar sind in der homogenen Katalyse bereits einige bimetallische Systeme bekannt, doch handelt es sich bei diesen meist um *homobimetallische* Systeme oder um Systeme, in denen die Metalle nicht durch lediglich ein Ligandensystem koordiniert werden.<sup>[43-45]</sup>

Für viele katalytische Anwendungen wäre es allerdings sehr interessant, wenn *zwei unterschiedliche Metalle* in einem Komplex chelatisiert wären, von denen idealerweise unterschiedliche katalytische Aktivitäten gegenüber den Edukten ausgehen würden.<sup>[46]</sup> In der Verwendung solcher Katalysatoren sieht man ein großes Potential zur Realisierung von synthetischen Enzymen, auch Chemzyme genannt.<sup>[47]</sup> Das besondere Interesse an diesen *heterobimetallischen* Komplexen besteht darin, dass die Metalle aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften in der Lage sind, selektiv einen bestimmten Reaktanden zu koordinieren und somit zu aktivieren.<sup>[39]</sup> Große Beachtung fänden dabei *heterobimetallische* Systeme, die schneller oder selektiver reagieren als ihre monometallischen oder *homobimetallischen* Analoga.

Gesteigerte Aktivitäten oder Selektivitäten solcher *heterobimetallischer* Katalysatoren könnten dabei nicht nur durch die gleichzeitige Aktivierung des Nucleophils und des Elektrophils zu erwarten sein, sondern des Weiteren wäre es denkbar, dass die Metalle entweder nacheinander, oder in einer sich unterstützenden Art mit Substraten reagieren.<sup>[48]</sup> Unterschiedliche Reaktivitäten können dabei von neuen chemischen Bindungen im Komplexsystem herrühren, wobei auch direkte Metall-Metall-Bindungen nicht ausgeschlossen sind, die die elektronischen Eigenschaften eines reaktiven Zentrums positiv beeinflussen könnten. Weiterhin wären Änderungen in der Koordinationssphäre eines katalytisch aktiven Metalls bedingt durch die Anwesenheit des zweiten Metalls denkbare positive Effekte.<sup>[48]</sup> Solche

*heterobimetallischen* Systeme herzustellen ist allerdings immer noch eine große Herausforderung.<sup>[41, 49]</sup>

Die erste Beschreibung eines *heterobimetallischen* multifunktionalen, asymmetrischen Katalysators wurde 1995 von *Shibasaki* vorgestellt.<sup>[50]</sup> Dabei handelt es sich um einen optisch aktiven Komplex, der ein Seltenerdmetall ( $M^1$ ), drei Alkalimetalle ( $M^2$ ) und drei 1,1'-Bi-2-naphthol (BINOL)-Einheiten vereinigt (vergleiche 9 Abbildung 1.6).

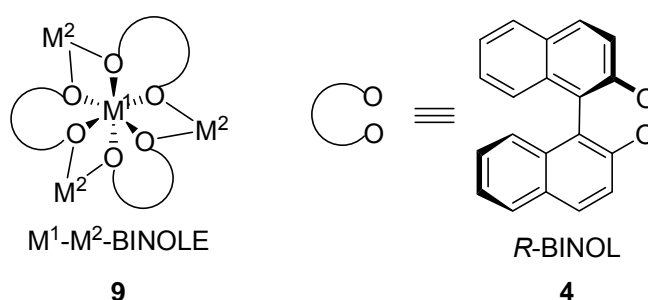


Abbildung 1.6: Allgemeine Darstellung eines  $M^1$ - $M^2$ -BINOL-Komplexes.

Das Seltenerdmetall stellt in  $M^1$ - $M^2$ -BINOL-Komplexen immer ein asymmetrisches Zentrum dar. Die Orientierung der BINOL-Einheiten um das Zentralatom wird dabei von der absoluten Konfiguration der BINOL-Liganden beeinflusst. Komplexe dieser Art weisen sowohl basische (Sauerstoff-Atom in  $M^2$ -O), als auch Lewis-saure Eigenschaften an  $M^1$  und  $M^2$  auf und ermöglichen somit multifunktionelle Katalysen. Sie können in ihren katalytischen Eigenschaften leicht durch Variation der Alkalimetalle und der Seltenerdmetalle verändert werden. Die Synthese dieser Komplexe ist unproblematisch, sie sind weder luft- noch feuchtigkeitslabil und weisen keinerlei toxische Eigenschaften auf. Daher bilden sie eine interessante Klasse vielseitig anwendbarer Katalysatoren.

Eine besondere Herausforderung in der Synthese *heterobimetallischer* Katalysatoren ist die Generierung von Katalysatorkomplexen, die *frühe und späte Übergangsmetalle* enthalten. Hierbei wird eine besondere Anforderung an die Liganden gestellt: Diese müssen verschiedenartige Donorpositionen enthalten, um eine ortsselektive Koordination der Übergangsmetalle zu garantieren (siehe auch Kapitel 3.3, Seite 35). Über harte Donoratome, wie z.B. Sauerstoff oder Stickstoff können dabei selektiv harte Übergangsmetalle wie Kupfer, Zink oder Ytterbium koordiniert werden. Über weichere Donoratome, wie sie beispielsweise

durch Phosphor repräsentiert werden, können bevorzugt weiche Übergangsmetalle, wie Rhodium, Palladium oder Ruthenium koordiniert werden.

Trotz der in den letzten Jahren sprunghaft angestiegenen Anzahl von erfolgreichen synthetischen Übergangsmetall-Komplexen in der homogenen Katalyse gibt es heute immer noch starke Defizite im Verständnis dieser Katalysen auf molekularer Ebene. Bedingt durch diesen Mangel ist es wenig verwunderlich, dass gerade die erfolgreichsten katalytischen, enantio-selektiven Reaktionen oder Katalysatoren entweder zufällig entdeckt wurden oder das Ergebnis jahrelanger Optimierungsanstrengungen sind.<sup>[51]</sup>

Aus diesem Grund ist bei der Suche nach neuen Katalysatoren dem Liganden eine besondere Beachtung zu schenken.<sup>[30]</sup> Dieser sollte nicht nur leicht synthetisierbar, sondern, wie bereits erwähnt, ebenso leicht strukturell variierbar sein, um ihn an spezifische Katalyseprobleme anpassen zu können.

Eine sehr vielversprechende Stoffklasse, die oben genannte Anforderungen erfüllt, stellt die Klasse der Sulfoximine dar. Die erste Verwendung von Sulfoximinen als Liganden in der asymmetrischen Katalyse wurde 1992 beschrieben.<sup>[52]</sup> Seitdem erlangen sie aufgrund guter katalytischer Ergebnisse in Bezug auf Ausbeuten und Selektivitäten, wie auch ihrer breiten Einsatzfähigkeit in unterschiedlichsten Übergangsmetall-Katalysen, immer mehr Beachtung.<sup>[53, 54]</sup>

Im Arbeitskreis *Reggelin* wird die Verwendung von Sulfoximinen als chirale Hilfsreagenzien in der stereoselektiven Synthese seit langer Zeit erforscht.<sup>[53, 55-62]</sup> Überdies liegt ein weiterer Forschungsschwerpunkt auf der NMR-spektroskopischen Strukturaufklärung im Allgemeinen und der Aufklärung von Katalysemechanismen im Besonderen. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde es notwendig, das Alkylsulfoximin **10** zu synthetisieren (Abbildung 1.7). In der Synthese von **10** ergaben sich immer wieder wechselnde Ausbeuten des geminalen Bis(sulfoximin)s **11**, welches lange Zeit als Nebenprodukt vernachlässigt wurde. Die gezielte Synthese dieser Stoffklasse gestaltete sich als überraschend schwierig.<sup>[63, 64]</sup> Auch Bemühungen anderer Arbeitskreise Verbindungen dieses Typs zu synthetisieren blieben ohne Erfolg.<sup>[65]</sup>

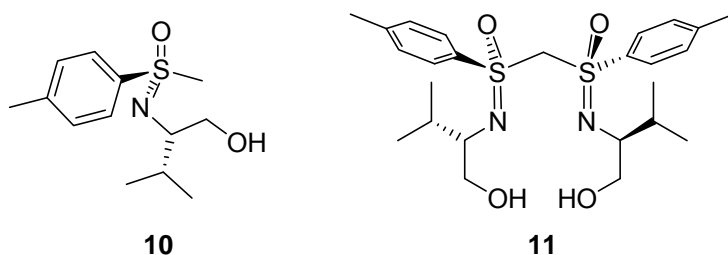


Abbildung 1.7: Im Arbeitskreis *Reggelin* erstmals synthetisiertes Methylsulfoximin **10** und geminales Bis(sulfoximin) **11**.

Sowohl das in Abbildung 1.7 dargestellte Methylsulfoximin **10**, als auch das Methylenbis(sulfoximin) **11** stellen sehr interessante Vorläufer chiraler,  $C_1$ - und  $C_2$ -symmetrischer Liganden für die asymmetrische monometallische oder *heterobimetallische* Katalyse dar. Beide verfügen über ein Chiralitätszentrum am Schwefelatom und zudem über ein weiteres benachbart zum Sulfoximin-Stickstoff, welches aus der natürlichen Aminosäure Valin entstammt. Somit ist die Möglichkeit der Verstärkung einer asymmetrischen Induktion durch das Zusammenspiel beider chiralen Zentren in einer katalytischen Reaktion generell denkbar.

Leicht ersichtlich sind strukturelle Ähnlichkeiten des Methylsulfoximins **10** zu existierenden Liganden, die ihre enorme Leistungsfähigkeit mit hohen Ausbeute und Enantio-merenüberschüssen bereits bewiesen haben (Abbildung 1.8).

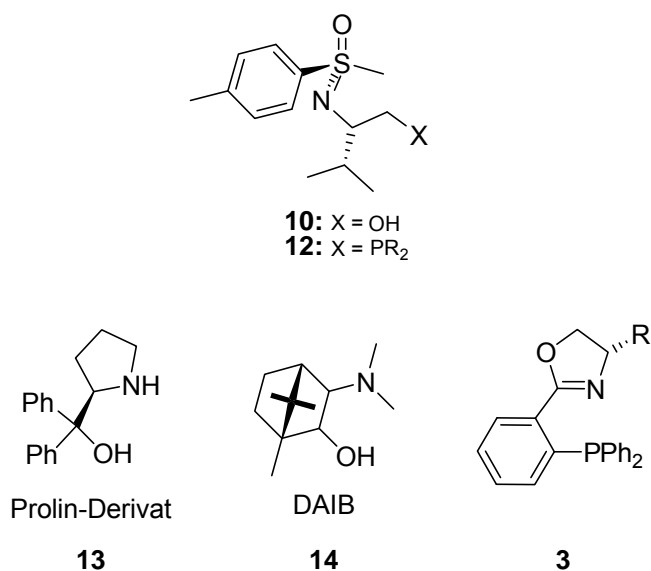


Abbildung 1.8: Vergleich der generischen Struktur der Methylsulfoximine **10** und **12** mit erfolgreichen literaturbekannten Liganden.



Ein Vergleich mit dem von *Corey, Bakshi* und *Shibata* zur Reduktion von prochiralen Carbonylgruppen eingesetzten Prolinderivat **13**<sup>[66-68]</sup> oder dem DAIB-System **14** von *Noyori*<sup>[69]</sup> verdeutlicht, dass ein für Katalysen scheinbar vielversprechender 1,2-Abstand von Amino- zu Hydroxygruppe gegeben ist. Ein *P,N*-Ligand (**12**, Abbildung 1.8), der Ähnlichkeiten zu dem bereits diskutierten PHOX-Liganden **3** aufweist, kann nach Substitution der Alkoholfunktion in **10** ( $X = PR_2$ ) erhalten werden. Zwar ist der Abstand in **10** zwischen den Donoratomen kleiner, aber man findet in **10** ein stereogenes Zentrum in  $\alpha$ -Position zum Stickstoff, ähnlich wie in **3**, welches für eine chirale Induktion wichtig ist. Des Weiteren weisen beide Verbindungen einen iminischen Stickstoff auf und könnten somit ähnliche elektronische Eigenschaften besitzen. Die Wichtigkeit elektronischer Gegebenheiten der Liganden wird in den folgenden Kapiteln noch erläutert werden.

Auch das geminale Bis(sulfoximin) **11** weist interessante strukturelle Ähnlichkeiten zu bekannten Distickstoff-Liganden für die asymmetrische Übergangsmetallkatalyse auf (siehe Abbildung 1.9).

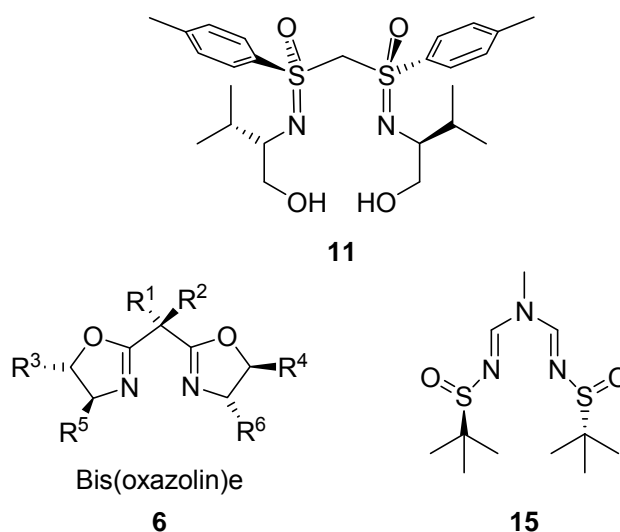


Abbildung 1.9: Generische Formel der Bis(oxazolin)-Liganden **6**, Bis(sulfinyl)imidoamidin **15** und Bis(sulfoximin) **11**.

Hervorgehoben seien hier vor allem die Bis(oxazolin)-Liganden wie **6** und das von *Ellman* synthetisierte Bis(sulfinyl)imidoamidin **15**.<sup>[70]</sup> **6** und **15** wurden sehr erfolgreich in der Kupfer-katalysierten asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion eingesetzt. Die generelle Verwendungsmöglichkeit geminaler Bis(sulfoximin)e in monometallischen Übergangsmetall-

Katalysen und erste Katalyse-Ergebnisse dieser Stoffklasse wurden 2004 von *Reggelin* et al. vorgestellt.<sup>[64]</sup>

Eine nahe liegende Veränderung in der variablen Valinolseitenkette des Bis(sulfoximin)s **11** könnte dazu führen, dass neue, selektiv koordinierende Positionen für unterschiedliche Metalle ( $M^1$  und  $M^2$ ) bereitgestellt werden können (Abbildung 1.10). Dies könnte durch Substitution der Alkoholfunktionen in **11** gegen Phosphor-Funktionalitäten geschehen. Durch die Synthese solcher Liganden wäre die Voraussetzung geschaffen, *heterobimetallische* Katalysatorsysteme **16** analog eines von *Börner* vorgestellten Salenophos-Titan/Palladium-Komplexes **17** herzustellen.<sup>[71]</sup>

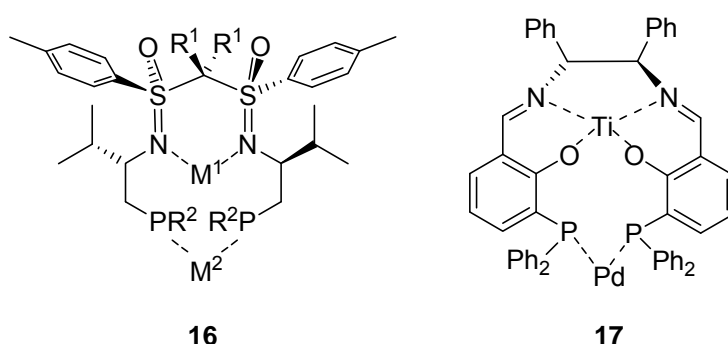


Abbildung 1.10: Struktureller Vergleich eines möglichen *heterobimetallischen* Bis(sulfoximin)-Komplexes **16** mit dem *heterobimetallischen* System **17** nach *Börner*.

Diese Vergleiche verdeutlichen, dass sich Sulfoximine als Liganden für die asymmetrische Übergangsmetall-Katalyse hervorragend anbieten. Sie eröffnen ein weites Spektrum leicht realisierbarer Strukturen, die sowohl die Bildung monometallischer, als auch *homo-* oder *heterobimetallischer* Komplexe und damit Katalyse nach dem Vorbild der Natur möglich machen.

In den folgenden Kapiteln werden die Entwicklungen bekannter Liganden und deren Anwendung in der asymmetrischen Übergangsmetall-Katalyse beschrieben. Des Weiteren werden Konzepte diskutiert, welche die Auswahl der in dieser Arbeit hergestellten Liganden erläutern soll.

## 2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ausgehend von den cyclischen Sulfonimidaten **18** und *epi*-**18** (Abbildung 2.1), Liganden für die asymmetrische Übergangsmetall-Katalyse zu synthetisieren, Metall-Komplexe dieser Liganden herzustellen, zu charakterisieren und deren Verwendung als Katalysatoren in asymmetrischen C-C-Knüpfungsreaktionen zu untersuchen. Dazu sollten in entsprechende Sulfoximin-Gerüste zusätzliche Phosphordonor-Positionen eingebracht werden, welche zu möglichst  $C_1$ - oder  $C_2$ -symmetrischen Liganden für die monometallische oder *heterobimetallische* Katalyse führen sollten (Abbildung 2.1).

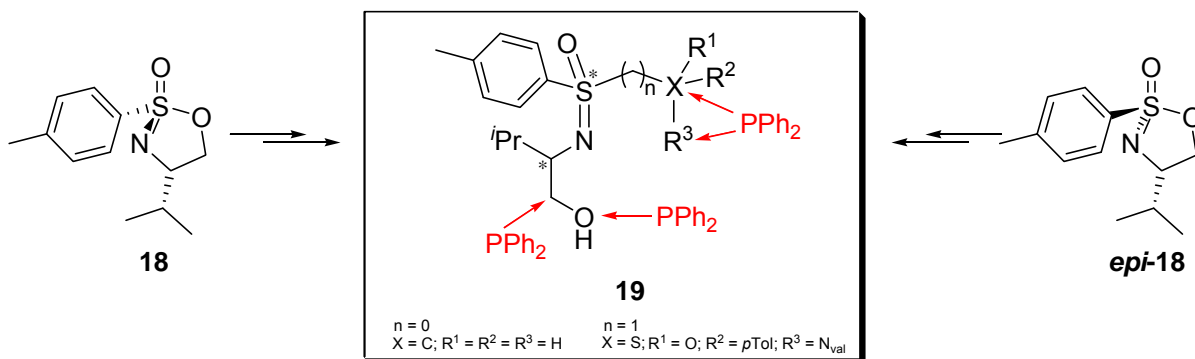


Abbildung 2.1: Cyclische Sulfonimide **18** und *epi*-**18** als Edukte zur Synthese diverser sulfoximinischer Liganden für die asymmetrische Übergangsmetall-Katalyse.

Zu Beginn dieser Arbeit gab es keinen Hinweis auf die Synthese  $C_1$ -symmetrischer sulfoximinischer *P,N*-Liganden bzw. deren Einsatz als Liganden in der Katalyse. Somit sollten neben der Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften grundlegende Fragen über das Koordinationsverhalten entsprechender Liganden bearbeitet werden. Auch im Bezug auf die Möglichkeit der Koordination zweier unterschiedlicher Metalle in einem sulfoximinischen Liganden-Gerüst wurde noch nicht berichtet. Daher stellten die Auswahl der zu koordinierenden Metalle und das Entwerfen einer geeigneten Testkatalyse für *heterobimetallische* Komplexsysteme weitere Herausforderungen dar. Diese Arbeit ist somit in mehrfacher Hinsicht als ein „proof of principle“ zur Verwendung Phosphor-haltiger sulfoximinischer Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetall-Katalyse zu werten.



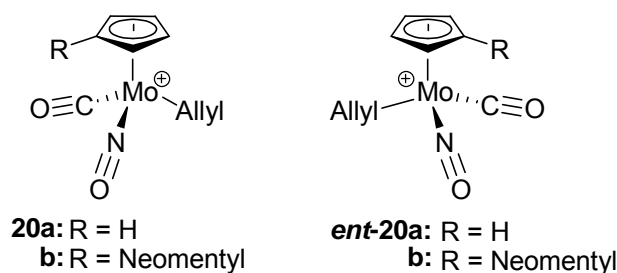
## 3 Stand der Forschung

### 3.1 *P,N*-Liganden in der monometallischen Übergangsmetall-Katalyse

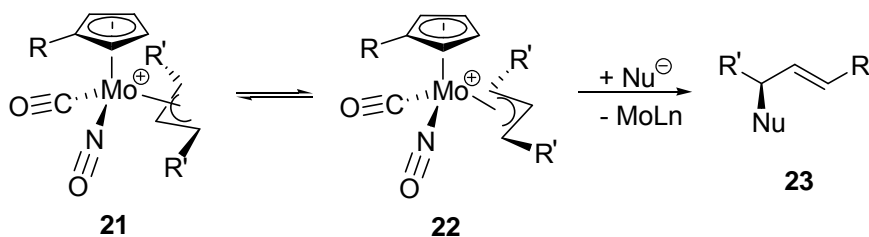
In der Entwicklung asymmetrischer Katalysatoren erlangen sterisch und elektronisch unsymmetrische, *heterobidentate* Liganden eine immer größere Beachtung.<sup>[26]</sup> Liganden, die mindestens zwei unterschiedliche Donorfunktionen enthalten werden als *Hybridliganden* bezeichnet.<sup>[42]</sup> Sie können als Donorpositionen zum Beispiel Phosphor- und Stickstoffdonor-Atome enthalten. Ein Vorteil dieser *P,N*-Liganden stellt die so genannte elektronische Differenzierung dar. Diese soll im folgenden Kapitel genauer besprochen, bevor Auswirkungen sterischer Einflüsse unterschiedlicher Substituenten im Ligandengrundgerüst an ausgewählten Beispielen genauer betrachtet werden.

#### 3.1.1 Prinzip der elektronischen Differenzierung

In einer Pionierarbeit stellten *Faller et al.* 1979 eine stöchiometrische, diastereoselektive, allylische Alkylierungsreaktion vor, in welcher die beiden Enden eines Allylsystems elektronisch mit Hilfe eines Molybdän-Komplexes differenziert werden konnten.<sup>[72]</sup> Bei dieser Reaktion handelte es sich um einen diastereoselektiven Angriff eines Enamins an racemisch vorliegende kationische Allyl-Molybdän-Komplexe (**20a** und *ent*-**20a**, Abbildung 3.1, R = H). Das Zentral-Ion wird in diesen Komplexen durch einen CO- und einen NO-Liganden komplexiert. Nach Einführung chiraler Reste (R = Neomenthyl) am Cyclopentadienyl-Ring gelang es den Autoren 1983, die Allylkomplexe **20b** und *ent*-**20b** durch diastereomerendifferenzierende Kristallisation zu trennen und in der Folge mit den separierten Komplexen jeweils enantioselektive Reaktionen durchzuführen.<sup>[73]</sup> Entsprechende Produkte konnten nach Abspaltung des Molybdän-Auxiliars mit einem Enantiomerenüberschuss von größer 96% erhalten werden.

Abbildung 3.1: Carbonylnitrosyl( $\eta^3$ -allyl)molybdän-Komplexe, R = H, Neomenthyl.

NMR-spektroskopische Untersuchungen und Analysen von Kristallstrukturen des Produkt-Olefin-Komplexes führten zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Dabei wurde ersichtlich, dass sich die „M“- und „W“-Isomere der Allylkomplexe rasch ineinander umwandeln (**21** und **22**, Schema 3.1), letztlich aber das „W“-Isomer wesentlich schneller mit dem Nucleophil zum Produkt **23** abreagierte, was unter anderem ein wichtiger Grund für die hohe Enantioselektivität war.

Schema 3.1: Gleichgewicht der Isomere **21** und **22** und gebildetes Produkt **23**, R = Neomenthyl.

Man konnte aufgrund der erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass der Allylkomplex am *cis* zum Nitrosyl-Liganden befindlichen Ende angegriffen wurde. Da die chiralen Reste zu weit entfernt vom Reaktionszentrum erschienen, um eine asymmetrische Induktion hervorzurufen, und sich die sterischen Eigenschaften des CO- und NO-Liganden praktisch nicht voneinander unterscheiden, musste der Grund der hohen Selektivität letztlich auf eine *elektronische Differenzierung* der Allylenden, bedingt durch die beiden unterschiedlichen Liganden, zurückzuführen sein.

Von diesem Befund geleitet versuchte man, dieses Konzept unter anderem auf Palladium-katalysierte Reaktionen zu übertragen. Dabei sollten zur Chelatisierung des Metalls Liganden verwendet werden, deren Donoratome eine jeweils unterschiedliche Fähigkeit zur Rückbindung aufweisen.

Åkermark konnte 1987 belegen, dass es unter Verwendung von *P,N*-Liganden, die an einem Übergangsmetall koordinieren ebenfalls möglich ist, die beiden Termini eines Allylsystems elektronisch zu differenzieren. Durch NMR-Experimente konnte er an Palladium-Komplexen symmetrischer Allylsysteme nachweisen, dass unterschiedliche Donoratome am Palladium einen ungleichen Effekt auf die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung der Allyltermini hervorrufen (Abbildung 3.2).<sup>[74]</sup> Dabei war es unerheblich, ob die Donoren von zwei einzelnen Liganden stammen (**24**) oder in einem Molekül vereinigt waren (**25**).

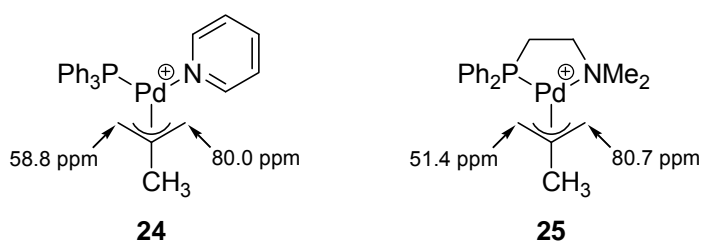


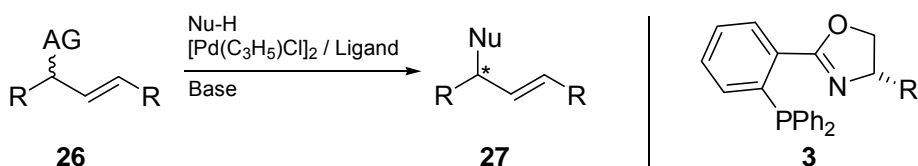
Abbildung 3.2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen verschiedener Palladium-Allylkomplexe.

Die beobachteten Tieffeldverschiebungen folgten dabei strikt den erwarteten Akzeptoreigenschaften der Heteroatome. Eine höhere  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft konnte demnach beim Vergleich zwischen Phosphor- und Stickstoffdonoren für die Phosphan-Liganden beobachtet werden. Dies spiegelte sich in einer stärkeren Entschirmung des dem Phosphoratom gegenüberliegenden Allylendes wider, welches aufgrund seines größeren Elektronenmangels bevorzugt von Nucleophilen angegriffen werden sollte.

Diese Experimente machen deutlich, dass eine Differenzierung von Allyltermini gegenüber nucleophilen Angriffen möglich ist, ohne sterisch anspruchsvolle Liganden verwenden zu müssen. Die Effekte, die zu einer „elektronischen Asymmetrie“ des Komplexes führen, können über die Natur der Donoratome gesteuert werden. Falls die Phosphordonororen direkt an ein elektronegativeres Heteroatom, beispielsweise Sauerstoff oder Stickstoff, gebunden sind, wird deren Elektronendonator-Eigenschaft stark herabgesetzt, während ihre  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit deutlich gesteigert wird.<sup>[75]</sup> Alternativ kann eine Imino- anstelle einer Aminofunktionalität die  $\sigma$ -Donoreigenschaft einer Stickstoffdonor-Position dramatisch erhöhen. Hierbei werden die elektronischen Ungleichheiten zwischen den Donoratomen immer ausgeprägter.

Zur Durchführung einer *enantioselektiven Katalyse* ist es allerdings zwingend notwendig, dass der Ligand chiral, nicht racemisch ist. Dabei weisen Liganden oft in direkter Nachbarschaft zu einem Donoratom ein meist mit sterisch anspruchsvollen Resten substituiertes Atom auf. Durch diese zusätzlichen sterischen Faktoren wird entweder eine Substrat-Katalysator-Anordnung energetisch bevorzugt und somit die Bildung eines Enantiomers favorisiert, oder die Angriffsmöglichkeit eines weiteren Reaktanden wird durch eine bevorzugte Angriffsposition selektiv vorgegeben.

Beide Konzepte vereineend wurde eine große Anzahl chiraler *heterobidentater* Liganden für die homogene Übergangsmetall-Katalyse entwickelt. Eine besondere Stellung unter diesen Liganden nehmen die PHOX-Liganden ein (**3**, Schema 3.2). Sie kombinieren in synergistischer Weise die Eigenschaften von weichen Phosphordonoren, die als  $\pi$ -Akzeptoren agieren mit denen harter Stickstoffatome, die  $\sigma$ -Donor-Gruppen darstellen. Koordinieren diese Liganden an ein Metallzentrum über ihre *P,N*-Donorstellen, bilden sie meist sehr effektive chirale Metallkatalysatoren.<sup>[76]</sup> Aufbauend auf den grundlegenden Arbeiten von *Pfaltz*,<sup>[77]</sup> *Helmchen*<sup>[78]</sup> und *Williams*<sup>[79]</sup> ist heute eine Vielzahl an strukturell unterschiedlichen PHOX-Liganden bekannt.<sup>[80, 81]</sup> Ihre elektronischen Eigenschaften können an spezifische Applikationen leicht durch Variation der Oxazolin-Ringe oder der Phosphaneinheiten modifiziert werden. Vor allem in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution substituierter Allylsysteme (**26**, Schema 3.2) konnten mit PHOX-Liganden nicht nur exzellente Ergebnisse bezüglich Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen der Produkte **27** erreicht werden, sondern auch sehr detaillierte Einblicke in den katalytischen Mechanismus sowohl über NMR-spektroskopische Methoden<sup>[82-86]</sup> als auch mittels ESI-Massenspektrometrie erhalten werden.<sup>[87, 88]</sup>



Schema 3.2: Allgemeine Darstellung einer Pd-katalysierten allylischen Substitution und allgemeine Struktur eines PHOX-Liganden.



Um zu verdeutlichen, welchen Einfluss sowohl sterische Faktoren eines chiralen Liganden-Rückgrates als auch elektronische Eigenschaften der Heteroatome bei Verwendung chiraler *P,N*-Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetall-Katalyse aufweisen, werden diese an ausgewählten Beispielen im folgenden Kapitel näher beleuchtet.

### 3.1.2 Sterische und elektronische Einflüsse von *P,N*-Liganden

Eine der ersten katalytischen Anwendungen von chiralen *P,N*-Liganden wurde 1980 von *Hayashi* und *Kumada* vorgestellt.<sup>[89, 90]</sup> Sie setzten verschiedene  $\beta$ -Aminoalkylphosphate (generische Struktur **28**, Abbildung 3.3) als Liganden in asymmetrischen Nickel-vermittelten Grignard-Kreuzkupplungen zwischen 1-Phenylethylmagnesiumchlorid **29** und Vinylbromid **30** ein und untersuchten den *Einfluss der Substituentengröße* im chiralen Rückgrat.

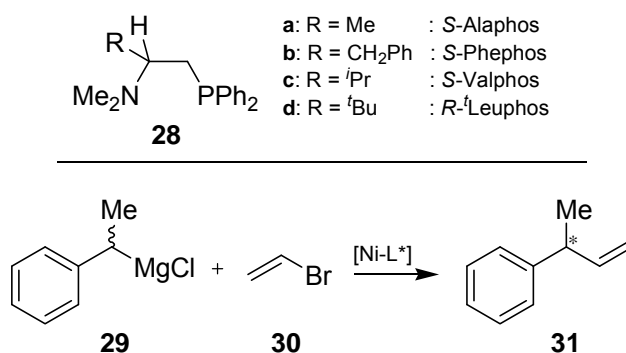


Abbildung 3.3:  $\beta$ -Aminoalkylphosphate als Liganden in asymmetrischen Grignard-Kreuzkupplungs-Reaktionen.

In allen Fällen enthielt das Rückgrat des Liganden ein stereogenes Kohlenstoffatom, wobei sich die einzelnen Liganden durch die Größe der Reste *R* an diesem Zentrum unterschieden. Bei sehr ähnlichen Reaktivitäten der Katalysator-Komplexe konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass die Enantioselektivität der Katalysatoren durch die *sterische Hinderung* des chiralen Rückgrates des Aminophosphan-Liganden hervorgerufen und gleichzeitig die absolute Konfiguration des stereogenen Kohlenstoffatoms die absolute Konfiguration des Katalyse-Produktes induziert. Dabei stieg der Enantiomerenüberschuss mit größerem sterischen Anspruch der Substituenten *R* an und erreichte unter Verwendung des Liganden **R-28d** (*R* = *tert*-Butyl) einen maximalen Wert von 94%.

Hayashi et al. untersuchten zudem den Einfluss der *Position des chiralen Zentrums* im Ligandenrückgrat in Nickel-vermittelten Grignard-Kreuzkupplungsreaktionen. Bei nahezu identischer Reaktionszeit und isolierter Ausbeute wurde eine geringere Selektivität beobachtet, wenn der Ligand ein stereogenes Kohlenstoff-Zentrum in  $\alpha$ -Position zur Diphenylphosphan-Gruppe anstatt zur Dimethylamino-Gruppe aufwies (Abbildung 3.4). Unter Verwendung des (*S*)-Alaphos-Liganden **28a** konnte ein Enantiomerenüberschuss von 38% erhalten werden, mit dem Liganden **32** lediglich 25%.

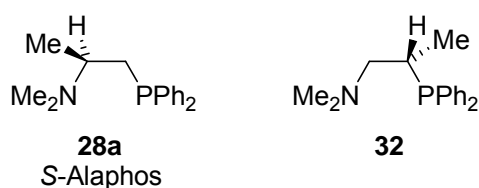
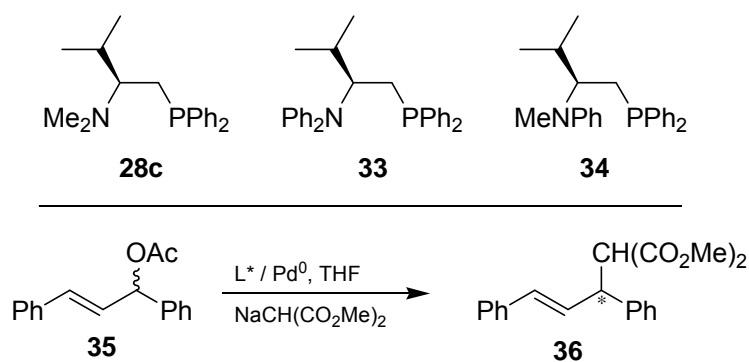


Abbildung 3.4: Vergleich der chiralen Liganden **28a** und **32**.

Den Einfluss *unterschiedlicher Stickstoff-Substituenten* bei ansonsten gleich substituierten chiralen Rückgrat in  $\beta$ -Aminophosphan-Komplexen untersuchten *Anderson et al.* Die Autoren setzten verschiedene VALPHOS-Liganden (**28c**, **33** und **34**, Schema 3.3) in Palladium-katalysierten asymmetrischen allylischen Alkylierungs-Reaktionen (AAA-Reaktionen) von 1,3-Diphenyl-2-propenylacetat **35** und Dimethylmalonat ein.<sup>[91, 92]</sup>

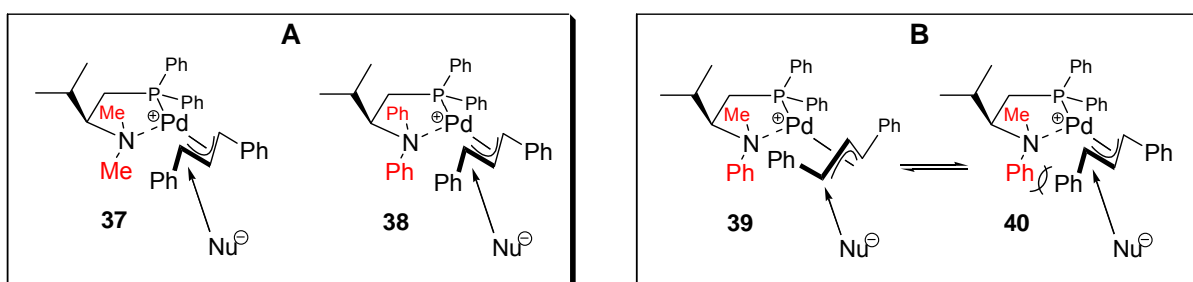


Schema 3.3: VALPHOS-Derivate **28c**, **33** und **34** nach *Anderson* und durchgeführte AAA-Reaktion.

Sie beobachteten eine Umkehrung der Enantioselektivität der Katalysereaktion, sofern ein Ligand, trotz gleich konfiguriertem chiralen Rückgrat, nach der Koordination eines Palladiumatoms die Möglichkeit hat, ein *stereogenes Stickstoffatom* aufzuweisen (beispiels-

weise Ligand **34**). Liganden **28c** und **33** (Einträge 1 und 2) erzeugten dabei das *R*-konfigurierte Produkt **36** mit 62% bzw. 92% Enantiomerenüberschuss, Ligand **34** hingegen das enantiomere Produkt mit 73% *ee*.

Basierend auf den NMR-spektroskopischen Ergebnissen von Åkermark (Kapitel 3.1.1), welche zeigten, dass ein bevorzugter Angriff des Nucleophils auf das dem Phosphordonor entgegengesetzt liegende Allylende erfolgen sollte, formulierten sie eine Hypothese, die die Umkehrung der Enantioselektivität erklären könnte. Hierfür betrachteten sie die möglichen Übergangszustände der der Reaktion unter der Annahme, dass die Enantioselektivität ausschließlich vom Liganden hervorgerufen wird. Bei unterschiedlich großen Resten am Stickstoffatom gingen sie weiterhin davon aus, dass der kleinere Rest in Richtung der *iso*-Propylgruppe weist und somit sterische Wechselwirkungen vermindert werden. Die daraus resultierenden Übergangszustands-Modelle sind in Schema 3.4 dargestellt.



Schema 3.4:  $\pi$ -Allylkomplexe nach Anderson.<sup>[91]</sup>

Für die Liganden mit zwei identischen Resten am Stickstoffatom (*N,N*-Dimethyl-substituierter Ligand **28c** (Übergangszustand **37**) und *N,N*-Diphenyl-substituierter Ligand **34** (Übergangszustand **38**), Kasten A) postulieren sie eine „M“-Konformation in den Allylkomplexen **37** und **38**, da in einer „W“-Konformation die Wechselwirkung zwischen der *iso*-Propylseitenkette und allylischer Phenylgruppe größer wäre. Diese Anordnungen erklären die beobachteten Absolutkonfigurationen der Produkte. Der *N*-Methyl-*N*-Phenyl-substituierte Ligand **34** müsste demnach die Allyleinheit in einer „W“-Konformation orientieren (Allylkomplex **39**, Kasten B, Schema 3.4), um mögliche sterische Interaktionen zwischen der *N*-Phenylgruppe und der allylischen Phenylgruppe zu minimieren. Diese könnte auftreten, wenn das Allylfragment in einer „M“-Konformation (Komplex **40**) vorliegen würde. Allylkomplex **39** ergibt somit das enantiomere Produkt im Vergleich zu den Komplexen **37** und **38**. Den Grund für den beobachteten höheren Enantiomerenüberschuss bei Verwendung der Liganden **33** gegenüber **28c** sehen Anderson et al. in einer erhöhten sterischen Hinderung

durch die Phenylgruppen in **33**, im Vergleich zu den Methylsubstituenten in **28c**. Zudem stellten sie fest, dass die Orientierung der phosphorgebundenen Phenylringe in allen Fällen gleich ist und somit kein Einfluss von ihnen auf das Katalyseergebnis zu erwarten ist.

Eine Diskussion der elektronischen Einflüsse der Stickstoffsubstituenten (beispielsweise *N,N*-Diphenyl- versus *N,N*-Dimethyl-substituiert) auf die Reaktivität der Komplexe führten sie jedoch nicht aus.

Derartige *elektronische Effekte* in *heterobidentaten* Liganden, die das gleiche chirale Rückgrat aufweisen, wurden von *Saitoh* et al. genauer untersucht.<sup>[93]</sup> Sie berichteten 1999 über dramatische Einflüsse von Stickstoff-Substituenten sowohl auf die Enantioselektivität als auch auf die katalytische Aktivität verschiedener von VALAP (**41**, Abbildung 3.5) abgeleiteten *P,N*-Liganden (generische Struktur **42**, Abbildung 3.5) in der Palladium-katalysierten AAA-Reaktion zwischen 1,3-Diphenyl-2-propenylen **43** und Dimethylmalonat. Diese Liganden weisen einen iminischen Stickstoff auf, der im Vergleich zum aminischen Stickstoff im VALPHOS-Liganden **28c** (Abbildung 3.3, Seite 19) wesentlich elektronenreicher und somit ein besserer  $\sigma$ -Donor ist.

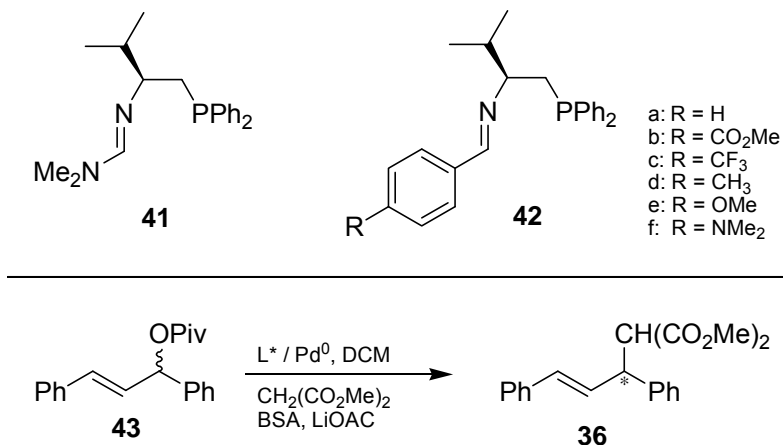


Abbildung 3.5: VALAP-Ligand **41** und abgeleitete Liganden **42a-f** nach *Saitoh*, zudem durchgeführte AAA-Reaktion.<sup>[93]</sup>

Die AAA-Reaktionen wurden nach gleicher Reaktionszeit abgebrochen, wodurch die erhaltene Ausbeute an Produkt ein Maß für die Reaktivität des Katalysator-Komplexes war. Es zeigte sich, dass eine zunehmende Elektronendonator-Eigenschaft des Restes R am Ligandensystem **42** zu einer Zunahme der Enantioselektivität und katalytischen Reaktivität führte. Der bedingt durch die *para*-Dimethylaminogruppe sehr elektronenreiche Ligand **42f** wies dabei die höchste Aktivität und Selektivität auf (99% Ausbeute, 92% *ee*). Im direkten

Vergleich mit dem nicht modifizierten VALAP-Liganden **41** zeigte er eine deutlich gesteigerte Aktivität bei nahezu gleicher Selektivität.<sup>[94]</sup>

Die bisher vorgestellten Liganden weisen alle ein stereogenes Kohlenstoffatom auf, welches für die asymmetrische Induktion im katalytischen Schritt verantwortlich war. Im Gegensatz zu Liganden dieser Art gibt es nur wenige, die als einzige Quelle „chiraler Information“ ein *stereogenes Heteroatom* aufweisen.

Eines dieser Beispiele stellt das von *Ellman* et al. 2003 vorgestellte Sulfinylimin-System **44** (Abbildung 3.6) dar.<sup>[95]</sup> Lediglich vom stereogenen Schwefelzentrum kann im katalytischen Schritt eine chirale Induktion ausgehen. Die Entwicklung der Liganden wurde geleitet durch strukturelle Vergleiche mit den bereits diskutierten PHOX-Liganden **3** (siehe auch Abbildung 1.4, Seite 5 und Seite 18). So enthalten die Sulfinylimin-Liganden sowohl einen  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoff, als auch den gleichen Bindungsabstand zwischen Phosphor- und Stickstoffdonoren.

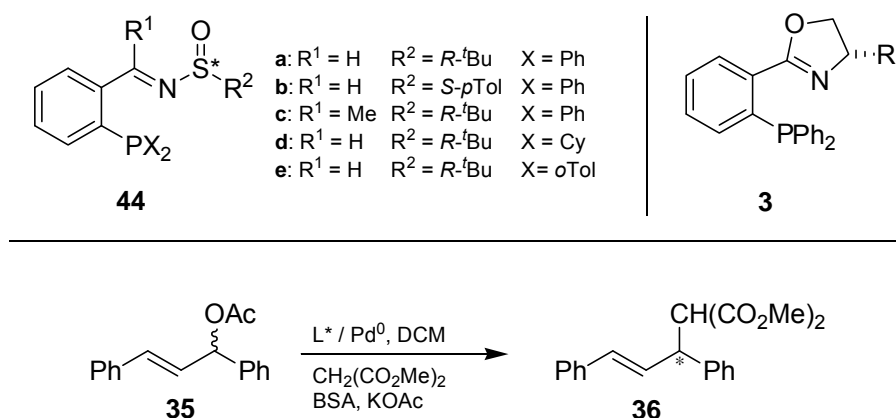


Abbildung 3.6: Sulfinylimin-Liganden nach *Ellman* im Vergleich mit generischem PHOX-Liganden **3** und durchgeführte AAA-Reaktion.

In Palladium-katalysierten AAA-Reaktionen wurden *Auswirkungen unterschiedlicher Schwefel-Substituenten* bei gleich bleibendem Ligandengrundgerüst und *Einflüsse der elektronischen Natur der Donoratome* systematisch von *Ellman* et al. untersucht. Bei dieser Reaktion musste allerdings ein Überschuss Palladium im Verhältnis zum Liganden eingesetzt werden, um hohe Enantiomerenüberschüsse erzielen zu können. Die Autoren vermuten, dass ein möglicher Überschuss an Ligand dazu führt, dass eine chirale Sulfinylimin-Einheit von

einer weiteren Phosphaneinheit verdrängt und somit ein weniger selektiver, aktiverer *P,P*-Komplex gebildet wird.

Es wurde deutlich, dass eine große sterische Hinderung durch die Reste  $R^2$  für hohe Enantioselektivitäten benötigt wird und zudem ein elektronenreicher Stickstoffdonor zu einer Reaktionsbeschleunigung führte. Ligand **44a** ( $R^2 = \text{tert-Butyl}$ ) erbrachte dabei das Produkt mit einem Enantiomerenüberschuss von 93%. Nach Variation des Restes  $R^1$  konnte mit Ligand **44c** ( $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{tert-Butyl}$ ) zwar gegenüber Ligand **44a** ( $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{tert-Butyl}$ ) ein geringerer Enantiomerenüberschuss (56% *ee*) ermittelt werden, allerdings bei erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei Untersuchungen *elektronischer und sterischer Einflüsse der Phosphor-Substituenten* stellte sich heraus, dass ein elektronenreicherer Phosphordonor in **44** für diese Katalyse nachteilig war. Eine höhere sterische Hinderung bedingt durch größere *ortho*-Tolyl-Phosphor-Substituenten (Ligand **44e**) lieferte allerdings das Katalyseprodukt trotz eines elektronenreicheren Phosphordonors in kurzer Zeit bei einer besseren Enantioselektivität von 96% im Vergleich zu Ligand **44a**. Im direkten Vergleich mit den PHOX-Liganden unterlagen die Sulfinylimin-Liganden diesen allerdings. Die mit PHOX-Liganden erreichten Enantiomerenüberschüsse von 99% konnten nicht erhalten werden.

Dennoch konnten *Ellman* et al. eindrucksvoll belegen, dass das Vorhandensein eines stereogenen Heteroatoms für eine erfolgreiche enantioselektive Katalyse ausreichend und nicht zwingend ein stereogenes Kohlenstoffatom notwendig ist.<sup>[96]</sup>

Die in diesem Kapitel präsentierten Beispiele verdeutlichen, dass man sowohl über sterische als auch über elektronische Faktoren unterschiedlicher Substituenten entweder im chiralen Rückgrat oder an den Donorpositionen des Liganden großen Einfluss auf die Aktivität und / oder Selektivität eines Katalysators nehmen kann. Dies unterstreicht die in Kapitel 1 erwähnte These, dass der leichten strukturellen Variabilität des Liganden eine besondere Beachtung in der Entwicklung neuer Katalysatoren zu schenken ist. Des Weiteren konnte belegt werden, dass die Quelle der Asymmetrie nicht zwangsläufig ein stereogenes Kohlenstoffatom sein muss. Somit erscheinen Sulfoximine aufgrund ihrer großen strukturellen Variabilität als eine sehr interessante Klasse asymmetrischer Metall-Liganden, die im folgenden Kapitel näher besprochen werden sollen.

## 3.2 Sulfoximine als asymmetrische Liganden in der monometallischen Katalyse

In diesem Kapitel sollen kurz wichtige Merkmale und Eigenschaften von sulfoximinischen Liganden in der asymmetrischen, monometallischen Übergangsmetall-Katalyse dargestellt und eine Klassifizierung unterschiedlicher Chelatisierungsmöglichkeiten aufgezeigt werden. Die generelle Verwendbarkeit von Sulfoximininen als asymmetrische Metall-Liganden wurde bereits vielfältig beschrieben und zusammengefasst.<sup>[53, 54, 97]</sup> Dennoch sollen hier ausgewählte Beispiele diskutiert werden, die die unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten aufzeigen, bevor genauer auf sulfoximinische *P,N*-Liganden eingegangen wird, deren Entwicklung allerdings parallel zu dieser Arbeit stattfand.

### 3.2.1 Eigenschaften und Komplexierungsmöglichkeiten von Sulfoximin-Liganden

Bei Sulfoximininen handelt es sich um S(VI)-Verbindungen, die ein tetrakoordiniertes bei geeigneter Substitution stereogenes Schwefelzentrum aufweisen. Sie stellen konstitutionell und konfiguratativ stabile Verbindungen dar, die ohne besondere Vorsicht chemischen Transformationen unterzogen werden können.<sup>[53]</sup> Das stereogene Schwefelzentrum der chiralen Sulfoximine befindet sich in  $\alpha$ -Position zu einem iminischen Stickstoffdonor. Eine sehr allgemeine Darstellung ist in Abbildung 3.7 verdeutlicht.

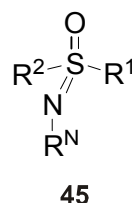
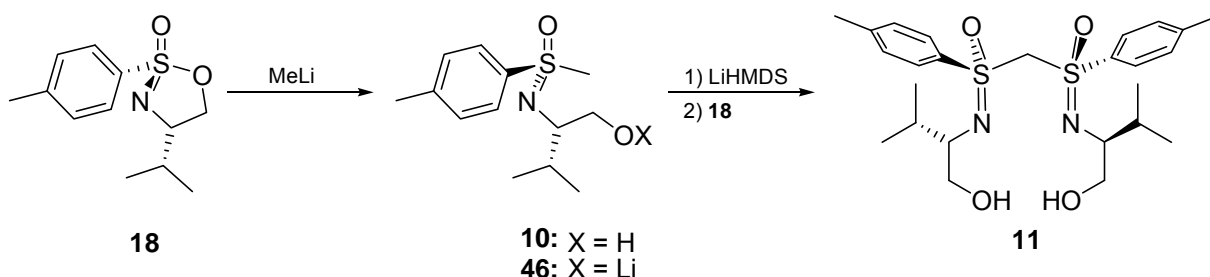


Abbildung 3.7: Allgemeine Struktur eines Sulfoximines.

Zur stereoselektiven Synthese von Sulfoximininen stehen heutzutage eine Vielzahl möglicher Zugänge zur Verfügung,<sup>[53]</sup> womit es auch eine sehr große strukturelle Varianz in den Resten  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^N$  gibt (**45**, Abbildung 3.7).

Ein wichtiger Zugang unterschiedlich substituierter enantiomerenreiner Sulfoximine stellt die nucleophile Öffnung des chiralen, kommerziell erhältlichen, cyclischen Sulfonimides **18**

dar (Schema 3.5).<sup>[53, 56, 59, 98]</sup> Dieses chirale Schwefel(VI)-Elektrophil reagiert mit Kohlenstoff-Nucleophilen unter Inversion der Schwefel-Konfiguration.



Schema 3.5: Umsetzung des cyclischen Sulfonimides **18** mit Kohlenstoff-Nucleophilen zu dem Methylsulfoximin **10** und dem geminalen Bis(sulfoximin) **11**.

Beispielsweise kann durch Umsetzung von **18** mit Methyllithium (MeLi) als Kohlenstoff-Nucleophil in sehr guter Ausbeute das *S*-Methyl-substituierte Sulfoximin **10** nach wässriger Aufarbeitung erhalten werden (X = H). Das primär in dieser Reaktion gebildete lithiierte Intermediat **46** (X = Li) kann allerdings ebenso ohne Aufarbeitung nach Deprotonierung mit einem Überschuss Lithiumhexamethyldisilazan (LiHMDS) ein weiteres Äquivalent des Sulfonimides **18** öffnen. Somit ist in einer Ein-Topf-Sequenz das geminale Bis(sulfoximin) **11** zugänglich.<sup>[64]</sup> Beide Verbindungen lassen ein breites Spektrum struktureller Variationen zu (siehe hierzu Kapitel 4.1 und Kapitel 5.1).

In Abhängigkeit der Substitution von Sulfoximinen können verschiedene mono- oder bidentate Chelatkomplexe realisiert werden. Denkbare Komplexierungsmodi für Metalle sind in Abbildung 3.8 dargestellt und werden im Folgenden diskutiert.

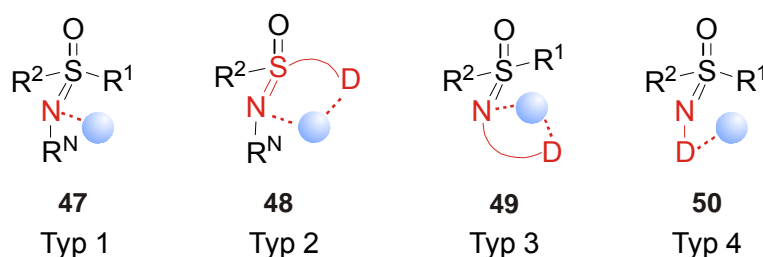
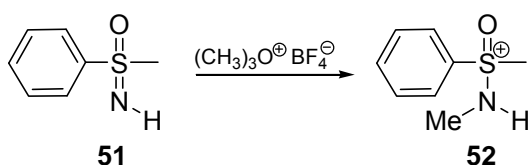


Abbildung 3.8: Strukturen möglicher Sulfoximin-Metallkomplexe. Blau: Koordinierte Metall-Atome.

Generell kommt dem iminischen Stickstoff als potentieller Donorfunktion beim Einsatz der Sulfoximine als asymmetrische Metall-Liganden eine herausragende Bedeutung zu. Dieser ist, ob substituiert oder nicht, die elektronenreichste Stelle in der Sulfoximineinheit und somit die



wahrscheinlichste Koordinationsstelle für ein Übergangsmetall. Dies konnte schon 1968 von *Johnson et al.* belegt werden. Nach Umsetzung des Sulfoximins **51** (Schema 3.6) mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (Meerwein-Salz) erhielten sie ausschließlich das *N*-methylierte Aminosulfoxonium-Salz **52**.<sup>[99, 100]</sup> Das gleiche Ergebnis, eine ausschließliche *N*-Methylierung, konnten sie bei *N*-substituierten Sulfoximinen erhalten.



Schema 3.6: Umsetzung des Sulfoximines **51** mit Meerwein-Salz.

Sofern neben dem iminischen Stickstoff keine weiteren Donorpositionen im Grundgerüst enthalten sind, kann eine *monodentate* Koordination (Abbildung 3.8, **47**, angedeutete monodentate Koordination eines Metalls (blaue Kugel), Typ 1-Liganden) realisiert werden.

*Bidentate* Ligandensysteme können zum einen realisiert werden, indem über den Rest R<sup>1</sup> ein weiter funktionalisierter Rest mit einer zusätzlichen Donorfunktion bereitgestellt wird (Typ 2-Liganden, **48**, Abbildung 3.8). Dieser Rest kann ein weiteres stereogenes Zentrum aufweisen oder lediglich einen achiralen Spacer zwischen den Donoratomen darstellen. In diesem Fall wäre das Schwefelzentrum Teil des gebildeten Chelattrings. Eine weitere Möglichkeit, eine bidentate Chelatisierung eines Metalls zu realisieren, stellt eine funktionalisierende Substitution am Sulfoximin-Stickstoff dar (Typ 3-Liganden, **49**, Abbildung 3.8). Das Schwefelzentrum wäre nun allerdings nicht mehr Teil des Chelattrings. Diese strukturelle Modifikation kann zum einen leicht durch Umsetzungen von „freien“ NH-Sulfoximinen realisiert werden, zum anderen über das in Kapitel 1 erwähnte cyclische Sulfonimidat **18** (Schema 3.5, Seite 26) erfolgen.

Sofern der sulfoximinische Stickstoff direkt mit einem weiteren Donoratom substituiert ist, fungiert meist dieses als Koordinationsstelle für Metalle. Es ergibt sich somit eine in **50** schematisch dargestellte, monodentate Koordination für Typ 4-Liganden.

### 3.2.2 Beispiele sulfoximinischer Metall-Liganden

Die erste katalytische Anwendung von Sulfoximinen wurde 1992 von *Bolm et al.* vorgestellt.<sup>[54]</sup> Sie setzten β-Hydroxysulfoximine (generische Struktur **53**, Abbildung 3.9) als

bidentate Typ 2-Liganden in der Nickel-katalysierten konjugierten Addition von Diethylzink an Chalcone ein. Sie konnten Enantiomerenüberschüsse von bis zu 70% bei sehr guten Reaktivitäten erzielen. Danach verwendeten sie diese Liganden auch in Reduktionen von Ketonen und Iminen mit Boran,<sup>[101]</sup> sowie in Titan-katalysierten Hydrocyanierungen von Aldehyden.<sup>[102]</sup>

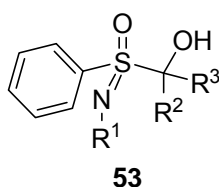


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung von  $\beta$ -Hydroxysulfoximin-Liganden nach *Bolm* et al.

Im weiteren Sinne gehören zur Klasse der Typ 2-Liganden auch die von *Reggelin* et al. vorgestellten *S,S*-verbrückten Bis(sulfoximine) (generische Struktur **54**, Abbildung 3.10). Diese stellen über eine zweite Sulfoximin-Einheit, welche über ein gemeinsames Kohlenstoffatom angeknüpft ist, eine weitere, hier identische Donorposition bereit. Die ersten katalytischen Anwendungen dieser Liganden in der monometallischen Übergangsmetall-Katalyse wurden von *Reggelin* et al. 2004 vorgestellt.<sup>[64]</sup> Es konnten in Kupfer-vermittelten 1,4-Additionen von Diethylzink an 2-Cyclohexenon moderate Enantiomerenüberschüsse von bis zu 36% erreicht werden.

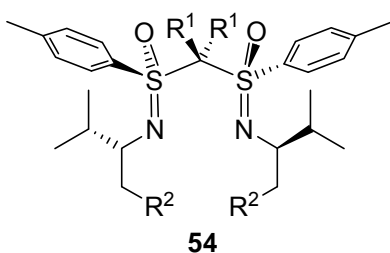


Abbildung 3.10: Generische Struktur geminaler Bis(sulfoximine) nach *Reggelin* et al.

Liganden, die eine weitere Donorposition durch funktionalisierende Substitution des Stickstoffes bereitstellen (Typ 3-Liganden, ähnlich **49**, Abbildung 3.8) sind in Abbildung 3.11 zu

sehen. Zumeist handelt es sich bei Liganden dieses Typs um sulfoximinische Distickstoff-Ligandensysteme, die als bidentate Metall-Liganden eingesetzt wurden.

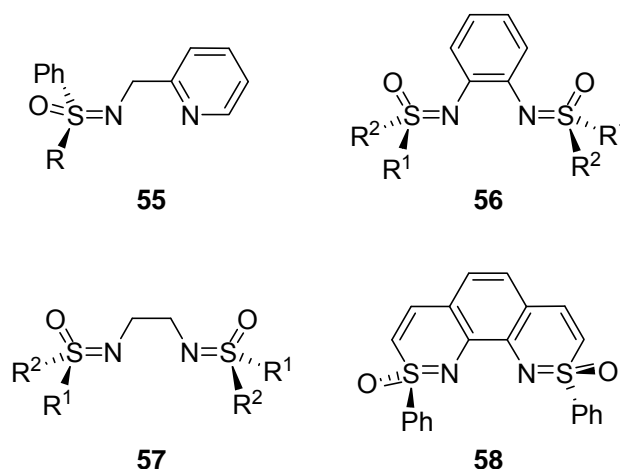


Abbildung 3.11: Sulfoximinische *N,N*-Liganden.

Ein Großteil dieser sulfoximinischen *N,N*-Liganden stammt von *Bolm* et al. 1996 verwendeten sie das Monosulfoximin **55** (Abbildung 3.11) als Ligand in Palladium-katalysierten AAA-Reaktionen und konnten Enantiomerenüberschüsse von bis zu 73% erreichen.<sup>[103]</sup> Danach entwickelten sie verschiedene *C*<sub>2</sub>-symmetrische Bis(sulfoximin)-Ligandensysteme, wie **56** und **57**. Diese Liganden erbrachten sehr gute katalytische Ergebnisse in Diels-Alder- und *Hetero*-Diels-Alder-Reaktionen, aber auch in den bereits erwähnten AAA-Reaktionen.<sup>[104-107]</sup> Der sehr interessante Bis(benzothiazin)-Ligand **58** wurde 2001 von *Harmata* et al. eingeführt. In AAA-Reaktionen konnten mit ihm bis zu 86% Enantiomerenüberschuss im Produkt erhalten werden.<sup>[108]</sup> Die *C*<sub>2</sub>-symmetrischen Bis(sulfoximin)-Liganden **56** - **58** sind jeweils über die Stickstoffatome der Sulfoximin-Einheiten verknüpft. Sie ähneln strukturell den Salen-Liganden (vergleiche Abbildung 1.5, Seite 6).

Die von *Tye* et al. 2001<sup>[109]</sup> und *Reetz* et al. 2005<sup>[110]</sup> vorgestellten *N*-Phosphinosulfoximine (Liganden **59** und **60**, Abbildung 3.12) stellen Vertreter der Typ 4-Liganden dar (Abbildung 3.8). Der von *Tye* in Kupfer-katalysierten konjugierten Additionen eingesetzte Ligand **59** weist die Sulfoximineinheit als einziges stereogenes Zentrum auf. Man erzielt mit ihm Enantiomerenüberschüsse von bis zu 44%.

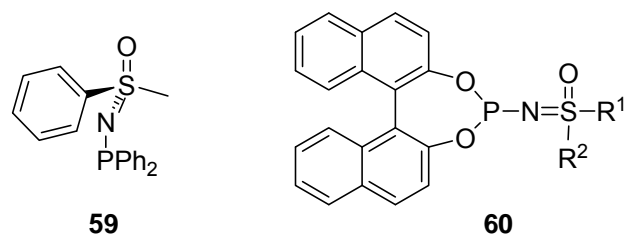


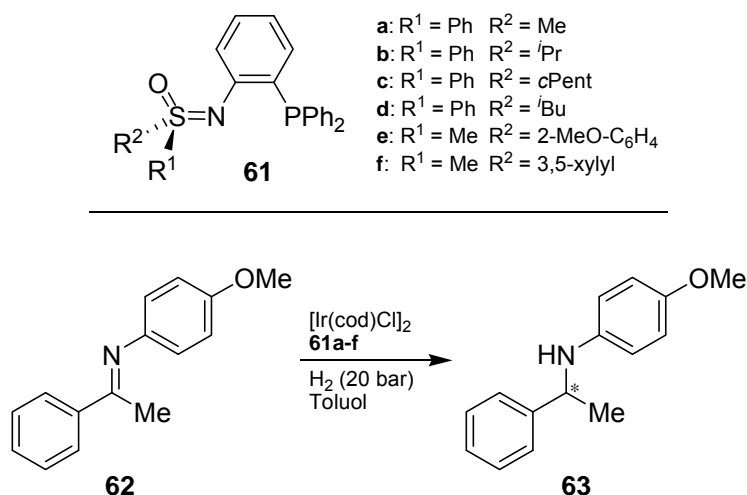
Abbildung 3.12: Sulfoximin-Ligand **59** nach Tye und BINOL-substituierter Sulfoximin-Ligand **60** nach Reetz et al.

Reetz et al. führten als weiteres chirales Element einen BINOL-Substituenten ein. Mit den BINOL-derivatisierten *N*-Phosphinosulfoximin-Liganden (allgemeine Struktur **60**, Abbildung 3.12) konnten sie in Rhodium-katalysierten Olefin-Hydrogenierungsreaktionen Enantiomerenüberschüsse größer 99% erhalten. Auch in Palladium-katalysierten AAA-Reaktionen erwiesen sich diese Ligandensysteme mit Enantiomerenüberschüssen bis zu 66% als selektiv.

Die bisher vorgestellten Sulfoximin-Liganden fungieren entweder als *N,O*-Liganden, oder als reine Stickstoff- bzw. Phosphordonoren. Die Entwicklung von chiralen *C*<sub>1</sub>- oder *C*<sub>2</sub>-symmetrischen sulfoximinischen *P,N*-Liganden blieb lange Zeit unbeachtet. Erst parallel zu dieser Arbeit wurden unterschiedliche sulfoximinische *P,N*-Liganden vorgestellt. Diese sollen im Folgenden näher besprochen werden.

### 3.2.3 Sulfoximinische *P,N*-Liganden – Parallelentwicklungen zu dieser Arbeit

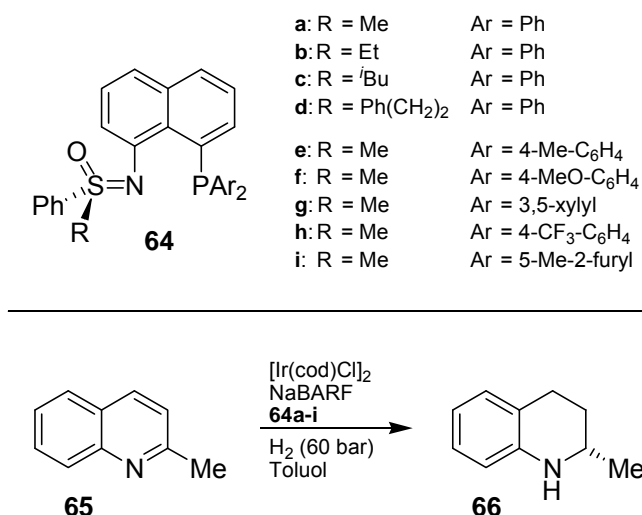
2005 stellten Bolm et al. eine neue Klasse Phosphan-substituierter Sulfoximin-Liganden vor (**61**, Schema 3.7), welche Aryl-verbrückte *P,N*-Donorpositionen aufweisen und Vertreter der Typ 3-Liganden darstellen (vergleiche Abbildung 3.8, Seite 26). Die chirale Sulfoximin-Einheit ist nach Komplexierung eines Metalls also nicht Teil des gebildeten Chelatringes; das Schwefelzentrum ist die einzige stereogene Einheit im System. Zuerst untersuchten sie Liganden mit *ortho*-ständigen *P,N*-Donorpositionen in Iridium-katalysierten asymmetrischen Hydrierungen von Iminen.<sup>[111]</sup>



Schema 3.7: Sulfoximin-*P,N*-Liganden nach *Bolm* und mit diesen durchgeführte Iridium-katalysierte asymmetrische Hydrierung.

Nach Optimierung aller Reaktionsparameter konnten sie mit Ligand **61a** ( $\text{R}^2 = \text{Me}$ ) nach vier Stunden das Produkt **63** in nahezu quantitativer Ausbeute mit 79% Enantiomerenüberschuss erhalten. Unter diesen Bedingungen untersuchten *Bolm* et al. den *Einfluss der Schwefel-Substituenten* auf die Katalyseeffizienz in der gezeigten Reaktion. Sie stellten fest, dass eine Erhöhung des sterischen Anspruches des Alkylsubstituenten in  $\alpha$ -Position zum Schwefelatom sowohl die Aktivität deutlich herabsetzte, als auch die Enantioselektivität des Katalysators deutlich verringerte ( $\text{R}^2 = \text{iso-Pr}$ : 66% *ee*,  $\text{R}^2 = \text{cyclo-Pent}$ : 10% *ee*). Eine Verzweigung in  $\beta$ -Position zum Schwefelatom (*iso*-Butyl-Substitution) führte zu einer dramatischen Verbesserung der Katalyseergebnisse. Ligand **61d** konnte in gleicher Reaktionszeit wie Ligand **61a** das Produkt nahezu quantitativ bilden, allerdings mit einer besseren Enantioselektivität von 96%. Die Liganden mit modifizierten *S*-Arylsubstituenten und invertierter absoluter Konfiguration des Schwefelzentrums (**61e** und **61f**) führten zu aktiven Katalysatoren, die allerdings schlechtere Selektivitäten aufwiesen und das enantiomere Produkt lieferten (50% bzw. 88% *ee*).

2008 berichteten *Bolm* et al. über den Einsatz Naphthyl-verbrückter *P,N*-Liganden (Liganden **64a-i**, Schema 3.8), in welchen abermals die Sulfoximin-Gruppe das einzige stereogene Element darstellte.<sup>[112]</sup> Diese Liganden, die wiederum Typ 3-Liganden entsprechen (Abbildung 3.8, Seite 26), wurden in asymmetrischen Iridium-katalysierten Hydrierungsreaktionen eingesetzt (siehe Schema 3.8).



Schema 3.8: Naphthyl-verbrückte *P,N*-Liganden nach *Bolm* et al. und mit diesen durchgeführte asymmetrische Hydrierungsreaktionen.

Unter optimierten Reaktionsbedingungen untersuchten sie unter anderem die *Auswirkung des sterischen Anspruches des Restes R* am Schwefelatom, weiterhin die *Einflüsse der arylischen Phosphor-Substituenten* auf die Selektivität bzw. Aktivität der Liganden in der erwähnten Reaktion. Dabei stellte sich heraus, dass eine Erhöhung des sterischen Anspruches des Restes R die Enantioselectivität des Liganden herabsetzte. Der Methyl-substituierte Ligand **64a** wies mit einem Enantiomerenüberschuss von 87% eine deutlich bessere Selektivität als die Ethyl-, *iso*-Butyl- oder Propyl-substituierten Liganden **64b-d** mit 76, 41 oder 35% Enantiomerenüberschuss auf.

Unterschiedliche Substitutionen der Phosphor-gebundenen Phenylgruppen ergaben kaum Auswirkungen auf die Enantioselectivität oder Reaktivität der Komplexe (**64e**: 78% *ee*, **64f**: 76% *ee*, **64g**: 66% *ee*, **64h**: 64% *ee*). Eine signifikante Abweichung dieser guten Resultate erfolgte unter Verwendung des am Phosphoratom 5-Methyl-2-furyl-substituierten Liganden **64i**. Der beobachtete Umsatz lag bei 84%, der erhaltene Enantiomerenüberschuss bei lediglich 23%. In diesem Liganden weist der Phosphordonor eine wesentlich höhere Elektronendichte als die anderen Liganden auf, was über eine deutliche Hochfeld-Verschiebung seiner <sup>31</sup>P-NMR-Resonanz plausibel gemacht wurde. Dies soll nach den Autoren ein Grund für das schlechtere Katalyseergebnis sein.<sup>[112]</sup>

Diese Beispiele Aryl-verbrückter *P,N*-Liganden belegen eindrucksvoll, dass ein sulfoximinisches Schwefel-Stereozentrum als einziges stereogenes Element in einem Liganden ausreichend ist, um sehr gute Enantioselectivitäten hervorzurufen. Die Variationen der Reste am Schwefelzentrum zeigen außerdem, dass elektronische und sterische Änderun-

gen der Schwefel-Substituenten zu deutlich unterschiedlichen Enantioselektivitäten der Katalysatoren führen können.

Ein weiteres Beispiel für sulfoximinische *P,N*-Liganden stellten 2007 *Gais* et al. vor.<sup>[113]</sup> Sie untersuchten das katalytische Verhalten von acyclischen und cyclischen Phosphanosulfoximininen wie **67** und **68** (Abbildung 3.13) in der Palladium-katalysierten AAA-Reaktion zwischen 1,3-Diphenylpropenylacetat **35** und Malonsäuredimethylester.

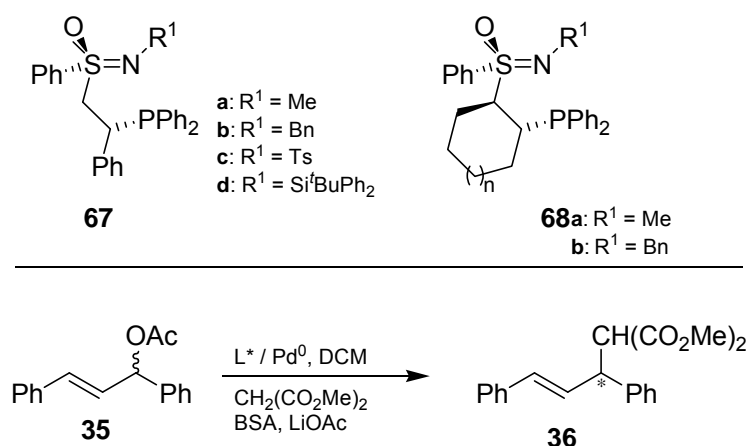


Abbildung 3.13: Generische *P,N*-Liganden nach *Gais* et al. sowie durchgeführte AAA-Reaktion.

Diese Liganden weisen gegenüber den von *Bolm* beschriebenen Strukturen neben der chiralen Sulfoximin-Einheit ein zusätzliches, chirales stereogenes Kohlenstoffatom auf. Nach Metall-Komplexierung sollte sich ein sechsgliedriger Chelatring bilden, wobei die Sulfoximin-Einheit Teil des Chelatringes wäre. Diese Koordination entspräche Typ 2-Liganden (vergleiche Abbildung 3.8, Seite 26). Der Rest R<sup>1</sup> in **67** und **68**, sowie die variable Ringgröße in **68** lassen ausreichend konstitutionellen Freiraum, um die Liganden an katalytische Probleme anzupassen. Die Auswirkungen struktureller Modifikationen der Liganden untersuchten sie mittels Palladium-katalysierter AAA-Reaktionen.

Dabei ergab der S<sub>S</sub>R<sub>C</sub>-konfigurierte, *N*-methylierte Ligand **67a** das *R*-konfigurierte Produkt **36** in einem Enantiomerenüberschuss von 65% bei sehr guten Ausbeuten (Eintrag 1, Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Katalytische Ergebnisse der acylischen Liganden **67** in Palladium-katalysierten AAA-Reaktionen nach Gais et al.

Eintrag	Ligand	Konfig.	Ausbeute [%]	ee [%]
1	<b>67a</b>	$S_S R_C$	90	65 ( <i>R</i> )
2	<i>epi</i> - <b>67a</b>	$S_S S_C$	40	10 ( <i>S</i> )
3	<b>67b</b>	$S_S R_C$	98	82 ( <i>R</i> )
4	<b>67c</b>	$S_S S_C$	17	5 ( <i>S</i> )
5	<b>67d</b>	$S_S R_C$	5	15 ( <i>R</i> )

Interessanterweise ergab der  $S_S S_C$ -konfigurierte Ligand *epi*-**67a** lediglich einen Enantiomerenüberschuss von 10% im enantiomeren Produkt (Eintrag 2) bei merklich schlechterer Ausbeute. Die Autoren leiten daraus ab, dass nicht alleine das stereogene Schwefelatom zur Selektivität beiträgt, sondern ebenso das chirale Kohlenstoffatom einen wichtigen Beitrag leistet. Offensichtlich führt die *unlike* (ul)-Konfiguration des Liganden zu einer „passenden“ (*matched*)-Situation im Übergangszustand der Katalyse, wobei die Selektivität durch das stereogene Kohlenstoffatom dominiert wird.

Eine Variation der Stickstoff-Substituenten machte sich ebenfalls deutlich in der Selektivität des Liganden bemerkbar. Während der *N*-methylierte Ligand **67a** das Produkt nur mit einem Enantiomerenüberschuss von 65% lieferte, konnte das ebenfalls *R*-konfigurierte Produkt bei Verwendung des *N*-benzylierten Liganden **67b** mit 82% Enantiomerenüberschuss erhalten werden. Eine *N*-Tosyl- bzw. *N*-Silyl-Substitution des Stickstoffs bei den Liganden **67c** und **67d** führte lediglich zu Enantiomerenüberschüssen von 5 bzw. 15% (Einträge 4 und 5, Tabelle 3.1). Den Autoren nach scheint eine Erklärung für dieses Phänomen zu sein, dass diese Liganden nicht mehr als *P,N*-Liganden fungieren, sondern lediglich als *P*-Donoren auftreten. Sie untermauern ihre These damit, dass *N*-alkylierte Sulfoximine bereitwillig mit Elektrophilen und Lewis-Säuren bedingt durch ihren Elektronenreichtum reagieren, *N*-silylierte oder *N*-tosylierte Sulfoximine allerdings nicht.<sup>[113]</sup>

Nach diesen Ergebnissen untersuchten sie die katalytischen Eigenschaften der cyclischen Liganden **68a-b**. Ligand **68a** lieferte das Katalyseprodukt mit einem Enantiomerenüberschuss von 86% (Eintrag 1, Tabelle 3.2). Der diastereomere Ligand *epi*-**68a**, der an den Kohlenstoffzentren die entgegengesetzte Konfiguration aufweist, zeigte eine reduzierte Enantioselektivität von lediglich 73% (Eintrag 2) und lieferte allerdings das entgegengesetzt konfigurierte Produkt.



Tabelle 3.2: Katalytische Ergebnisse der cyclischen Liganden **68a** und **b** in Palladium-katalysierten AAA-Reaktionen nach *Gais* et al.

Eintrag	Ligand	Konfig.	Ausbeute [%]	ee [%]
1	<b>68a</b>	$S_S R_C R_C$	98	86 ( <i>R</i> )
2	<i>epi</i> - <b>68a</b>	$S_S S_C S_C$	95	73 ( <i>S</i> )
3	<b>68b</b>	$S_S R_C R_C$	98	97 ( <i>R</i> )
4	<i>epi</i> - <b>68b</b>	$S_S S_C S_C$	96	79 ( <i>S</i> )

Somit kann festgehalten werden, dass die cyclischen Liganden bessere Enantioselektivitäten ergeben, als die acyclischen. Dies könnte auf eine höhere Rigidität des Ligandenrückgrates zurückzuführen sein.

Auch im Falle der cyclischen Liganden stellte sich heraus, dass der *N*-benzylierte Ligand **68b** die beste Selektivität und höchste Aktivität in AAA-Reaktionen, verglichen mit den *N*-methylierten Liganden **68a** und *epi*-**68a** (Einträge 1 und 2, Tabelle 3.2), erbrachte. Man konnte mit ihm einen Enantiomerenüberschuss von 97% erhalten (Eintrag 3). Der korrespondierende diastereomere Ligand *epi*-**68b** lieferte das entgegengesetzt konfigurierte Produkt mit einem etwas geringeren Enantiomerenüberschuss von 79% (Eintrag 4) bei ähnlicher Reaktivität.

Zusammenfassend stellen die Autoren fest, dass der Hauptteil der chiralen Induktion von den chiralen Kohlenstoffzentren hervorgerufen wird. Eine Invertierung deren absoluter Konfiguration führte in allen Fällen zum enantiomeren Produkt. Dennoch kann es in Abhängigkeit der absoluten Konfiguration der Sulfoximin-Einheit zu *matched*-Situationen kommen, was in besseren Enantioselektivitäten resultiert.

### 3.3 Liganden in der *heterobimetallischen* Übergangsmetall-Katalyse

Wie den vorangegangenen Kapiteln 3.1 und 3.2 zu entnehmen ist, haben Metallkomplexe chiraler Liganden einschließlich der Sulfoximine zu einer großen Anzahl an katalytischen Reaktionen geführt. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um monometallische Spezies, in welchen ein oder mehrere chirale Liganden um ein Metallatom koordiniert sind.<sup>[46]</sup> In

einigen Fällen fand man heraus, dass die katalytischen Spezies von denen man glaubte, dass sie monometallisch vorliegen, *in situ* bi- oder höhermetallische Komplexe bilden.<sup>[46]</sup> Aus diesen Beobachtungen heraus entwickelte sich ein neuer Ansatz in der asymmetrischen Übergangsmetall-Katalyse: Die duale Aktivierung von Substraten in einem katalytischen Schritt, wie man ihn auch in bimetallic Metalloenzymen vorfindet.

Im folgenden Kapitel soll an ausgewählten Beispielen verdeutlicht werden, welche Möglichkeiten zur Realisierung *heterobimetallischer* Systeme bekannt sind. Dabei soll weniger Wert auf eine chronologische Entwicklung gelegt, sondern das Augenmerk auf unterschiedliche Konzepte gelenkt werden. Sofern die geschilderten Komplexe bereits in asymmetrischen Katalysen eingesetzt wurden erfolgt eine Diskussion einflussnehmender Faktoren.

Anzumerken ist, dass bis zum Abschluss dieser Arbeit keine *heterobimetallischen* Sulfoximin-Komplexe literaturbekannt waren.

#### **3.3.1 Konzepte zur Realisierung *heterobimetallischer* Ligandensysteme und deren katalytische Anwendungen**

Der strukturell sicherlich am besten untersuchte katalytisch aktive, *heterobimetallische* Komplex stellt das bereits in der Einleitung (Abbildung 1.6, Seite 8) erwähnte  $M^1$ - $M^2$ -BINOL-System nach *Shibasaki* dar. Seit Beginn der 1990er Jahre sind Systeme dieser Art bekannt und vielseitig in Katalysen eingesetzt worden.<sup>[37, 41, 114, 115]</sup> Die chirale Koordinationssphäre dieser Komplexe wird von den axial chiralen 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol-(BINOL)-Einheiten hervorgerufen. Drei BINOLat-Einheiten koordinieren ein Seltenerd-Metallatom oder ein Element der dritten Hauptgruppe ( $M^1$ ), Alkalimetall-Ionen ( $M^2$ ) sind verbrückend durch die Sauerstoffatome der BINOLat-Einheiten koordiniert (69, Abbildung 3.14).

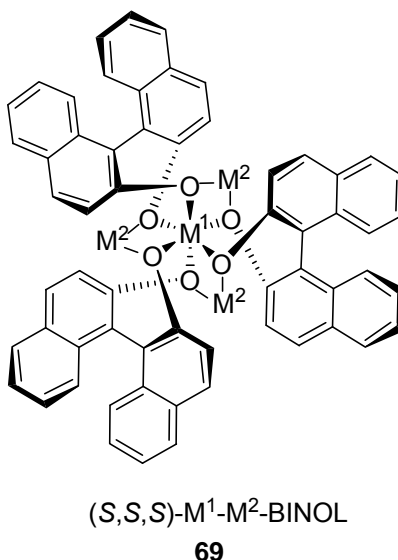
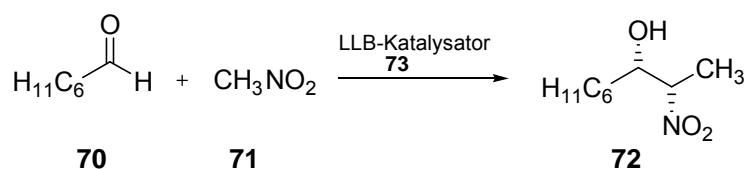


Abbildung 3.14: Allgemeine Darstellung eines (S,S,S)-M<sup>1</sup>-M<sup>2</sup>-BINOL-Komplexes.

Dieses hochgeordnete System entsteht in seiner definierten Struktur, *obwohl der Ligand keine individuellen Koordinationsstellen zur selektiven Koordination der unterschiedlichen Metalle aufweist*.<sup>[116]</sup> BINOL-Komplexe dieser Art zählt man daher zu den *selbstorganisierenden* Metall-Komplexen.

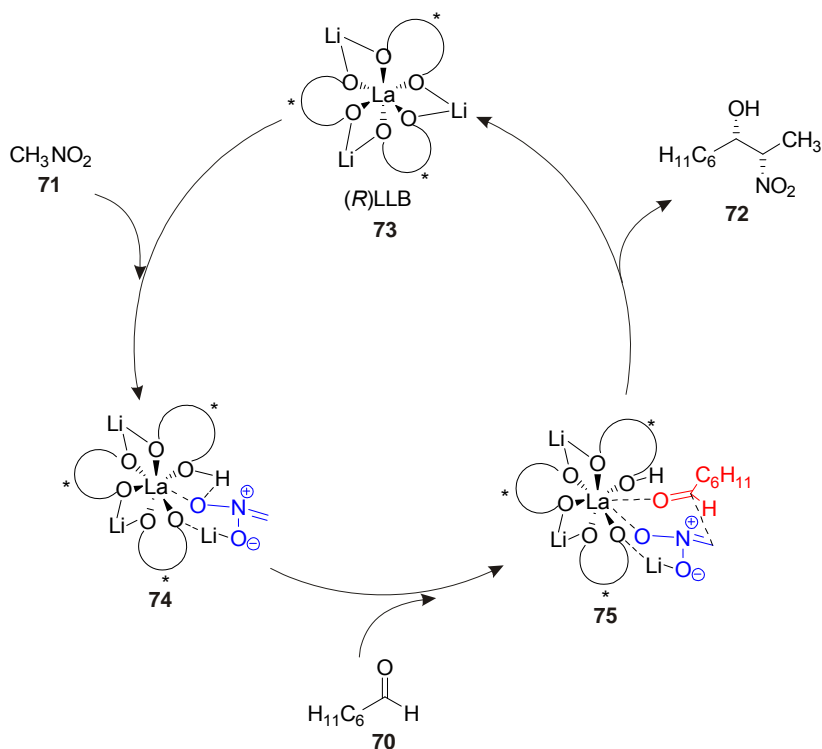
Heterobimetallische Komplexe wie **69** weisen mit ihren Alkoholat-Gruppen Brønstedt-basische und über die Metallatome Lewis-saure Reaktionszentren auf. Somit können Nucleophile leicht durch eine Deprotonierung über die Brønstedt-basischen Zentren und Elektrophile mittels einer Koordination am Zentral-Ion in einem kooperativen Reaktionsverlauf aktiviert werden.

Für asymmetrische Nitroaldol-Reaktionen, wie zum Beispiel zwischen dem Aldehyd **70** und Nitromethan **71** (Schema 3.9), formulierten *Shibasaki et al.* einen Vorschlag für einen Mechanismus, welcher zum einen die Bildung des *syn*-Produktes **72** erklärt, zum anderen das Zusammenspiel der beiden Metallzentren verdeutlicht.<sup>[37]</sup>



Schema 3.9: Nitroaldol-Reaktion mit chiralem Lanthan-Lithium-BINOL-Katalysator (LLB) nach *Shibasaki et al.*

Gefördert durch die Koordination eines Sauerstoffes des Nitromethans **71** an ein Alkali-metall-Zentrum und die Koordination eines Protons durch die Alkoholat-Einheiten des LLB-Komplexes **73** (Schema 3.10) bildet sich ein Lithium-Nitronat (**74**).



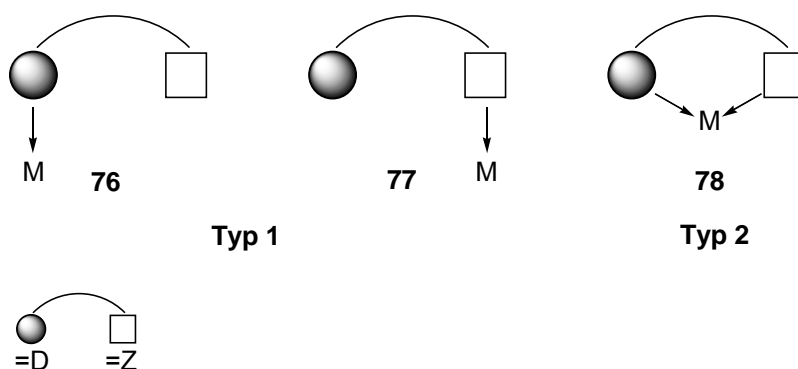
Schema 3.10: Vorgeschlagener Mechanismus der LLB-katalysierten Nitroaldol-Reaktion nach Shibasaki et al.<sup>[37]</sup>

Nach Zugabe des Aldehyds **70** koordiniert dieser am Lewis-sauren Zentralatom. Diese Koordination bewirkt nicht nur eine Aktivierung der Carbonylgruppe, sondern erfolgt auch stereoselektiv, so dass die Reaktion zwischen Nitronat und Aldehyd in **75** nur in einer bestimmten Weise erfolgen kann. Nach Abspaltung des Produktes **72** steht der regenerierte Komplex weiteren Katalysezyklen zur Verfügung.

Komplexe dieser Art wurden in vielen katalytischen Reaktionen eingesetzt und erbrachten gerade in den genannten Nitro-Aldol-Reaktionen, aber auch zum Beispiel in asymmetrischen 1,4-Additionen von *O*-Methylhydroxylamin an Chalcone<sup>[116]</sup> oder enantioselektiven Aza-Michael-Reaktionen<sup>[117]</sup> meistens hervorragende Ergebnisse bezüglich Reaktivität und Enantioselektivität. Mechanistische Untersuchungen wurden dabei für viele Systeme angeschlossen und zeigen, dass sowohl alle drei BINOL-Einheiten, als auch das Zusammenspiel der unterschiedlichen Metalle in diesen selbstorganisierenden Metallkomplexen von großer Wichtigkeit sind.<sup>[116]</sup>

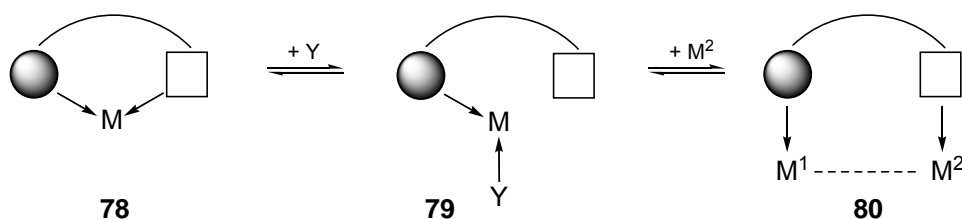
Ist man bestrebt *heterobimetallische* Komplexsysteme herzustellen, die *selektiv* unterschiedliche Metalle koordinieren, muß der Ligand voneinander verschiedene Donorpositionen aufweisen.

Enthält ein Ligand *mindestens zwei unterschiedliche Donorfunktionen*, die sich in ihrer Eigenschaft als Koordinationsstellen für Metallzentren deutlich unterscheiden, spricht man von *Hybridliganden* (vergleiche auch Kapitel 3.1). Je mehr sich die Donorfunktionen unterscheiden (zum Beispiel *P*- und *N*-Donorpositionen), desto höher ist die jeweilige Selektivität für die Koordination eines bestimmten Metalls.<sup>[118]</sup> Dargestellt ist dies in Schema 3.11. Im Falle einer sehr deutlichen Differenzierung (Typ 1, **76** und **77** Schema 3.11) koordiniert eine Donorposition D oder Z selektiv ein bestimmtes Metall M nach dessen Zugabe zu einem Liganden. Die zweite Donorposition steht zu einer Koordination eines weiteren Metalls uneingeschränkt zur Verfügung.



Schema 3.11: Unterschiedliche Koordinationsverhältnisse von Hybridliganden nach *Braunstein*.<sup>[118]</sup>

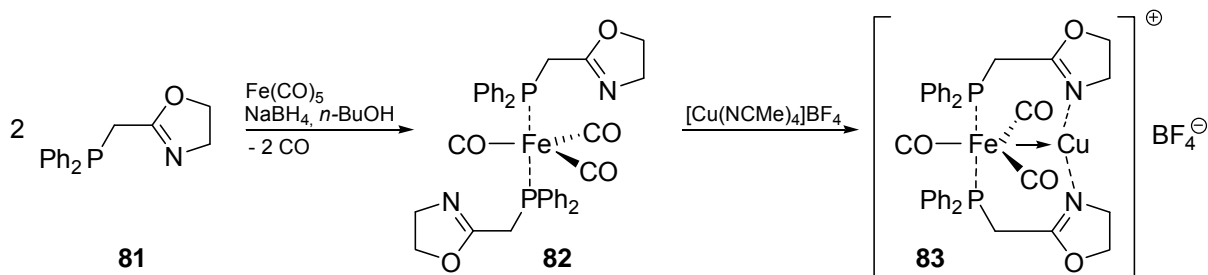
Nach Zugabe eines Metalls zu einem Hybridliganden kann es jedoch vorkommen, dass sich beide Donorzentren an der Koordination eines Metalls beteiligen (Typ 2, **78**, Schema 3.11). Ist dies der Fall, wird an den Liganden für die Bildung eines *heterobimetallischen* Komplexes eine besondere Bedingung gestellt: Eine Koordination des bidentat komplexierten Metalls muss aufgegeben werden. Nach Abspaltung beispielsweise der Z-Donorposition könnte ein Solvensmolekül (Y) reversibel am Metall gebunden werden (**79**, Schema 3.12), wodurch die Z-Donorposition erneut eine Koordination eingehen könnte, hier mit einem weiteren Metall (**80**).



Schema 3.12: Veranschaulichung der Freisetzung einer Donorposition aus einem bidentaten Chelatkomplexes.

In diesem Falle spricht man von *hemilabilen Liganden*. Ein wichtiges Merkmal dieser Liganden ist also, dass sie zumindest eine labile Donorfunktion enthalten, die leicht an einem Metallzentrum substituiert werden kann, während die andere Donorfunktion weiterhin dieses Metall koordiniert.<sup>[118]</sup> Dies versucht man allerdings zu umgehen, indem man im Ligandensystem die Koordinationsstellen räumlich stark voneinander trennt.<sup>[119]</sup> In den entweder ausgehend von Typ 1 oder Typ 2 erhaltenen bimetallischen Komplexen (**80**, Schema 3.12) kann es unter Umständen zur Ausbildung einer Metall-Metall-Bindung kommen, was aber keine notwendige Voraussetzung für die Realisierung dieser Art von Komplexen darstellt.

Ein erstaunliches Beispiel für einen Hybridliganden des Typs 1 (Schema 3.11) wurde 2003 von *Braunstein* und Mitarbeitern veröffentlicht. Sie verwendeten Phosphinooxazoline wie **81** (Schema 3.13) als selektiv koordinierende Liganden. Bis dahin wurden diese lediglich als *P*-monodentate oder als *P,N*-Chelatliganden beschrieben.<sup>[48]</sup>

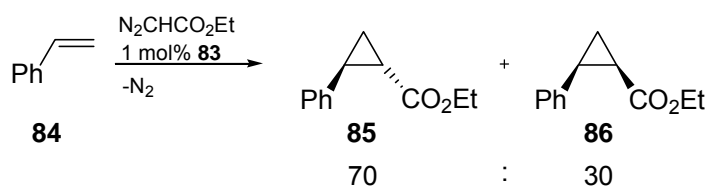


Schema 3.13: Selektive Koordination von Eisen und Kupfer durch zwei Phosphinooxazolin-Liganden **81** nach *Braunstein*.

Nach Umsetzung von zwei Äquivalenten des Liganden **81** mit einem Äquivalent Eisenpentacarbonyl-Komplex konnte eine über die Phosphoratome des Liganden selektive Eisenkoordination beobachtet werden (**82**, Schema 3.13). Die Struktur dieses Komplexes konnte mittels einer Einkristallstruktur-Analyse eindeutig nachgewiesen werden. Die Oxazolin-Reste der beiden Liganden weisen in dieser Struktur in entgegengesetzte

Richtungen, um sterische Wechselwirkungen zu minimieren. Versetzte man Komplex **82** mit einem Kupfer(I)-Salz, konnte man den *heterobimetallischen* Komplex **83** in 91% Ausbeute erhalten. Auch dieser Komplex wurde kristallstrukturanalytisch charakterisiert. Die vormals entgegengesetzt angeordneten Oxazolin-Reste koordinieren nun das Kupfer in einer bidentaten Weise. Der Gesamtkomplex weist eine dative Bindung vom Eisen zum Kupfer auf. Der Abstand der beiden Metallzentren entspricht mit 2.54 Å der Summe ihrer Atomradien.

Komplex **83** setzten *Braunstein* et al. in Cyclopropanierungsreaktionen von Styrol **84** mit Ethyldiazoacetat ein (Schema 3.14).



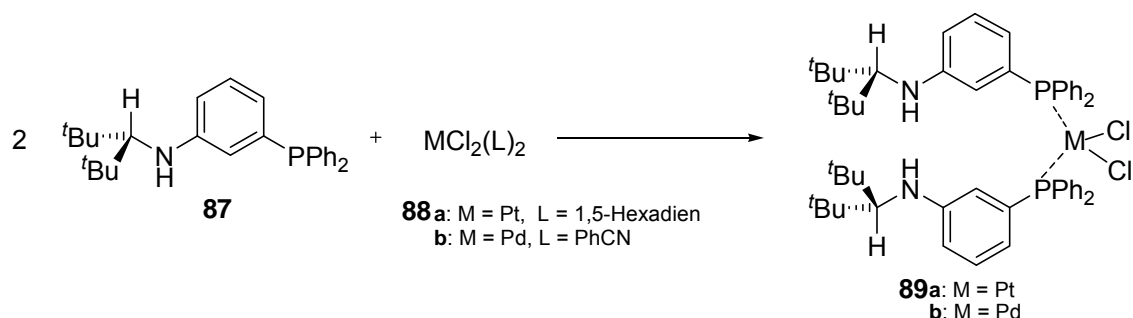
Schema 3.14: Cyclopropanierungsreaktion von Styrol mit Ethyldiazoacetat nach *Braunstein*.

Die Produkte *trans*-Ethyl-2-phenyl-1-cyclopropanecarboxylat **85** und das *cis*-Isomere **86** konnten mit einer Gesamtausbeute von 91% isoliert werden. Das Diastereomerenverhältnis betrug dabei lediglich 70:30. Verwendete man in dieser Reaktion ausschließlich [Cu(NMe)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>] als Katalysator konnten die Produkte in 97% Ausbeute mit einem Diastereomerenverhältnis von 64:36 erhalten werden.

Obwohl diese ersten katalytischen Anwendungen noch kein herausragendes Ergebnis in Bezug auf die erhaltenen Selektivitäten brachten, konnten die Autoren belegen, dass ihr Ligandensystem zur ortsselektiven Koordination verschiedener Metalle befähigt ist. In weiteren Studien erwies sich Ligand **81** als sehr gut differenzierender Ligand bei der Synthese von *heterobimetallischen* Eisen/Palladium- und Eisen/Cobalt-Komplexen.<sup>[120]</sup> Katalytische Untersuchungen zu diesen Systemen stehen noch aus.

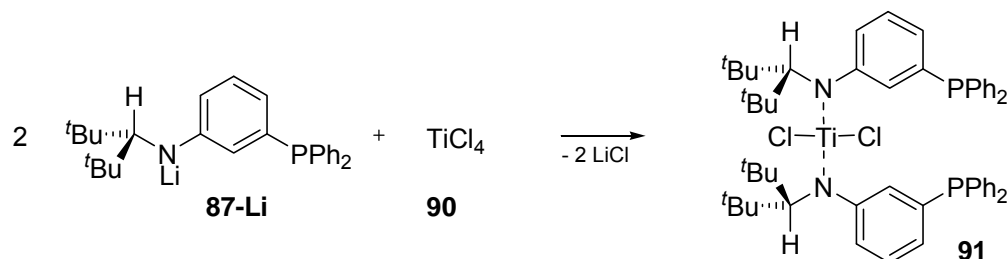
In der Synthese von *heterobimetallischen* Komplexen, die frühe und späte Übergangsmetalle beinhalten, kann es, wie im obigem Beispiel, zu einer Ausbildung einer direkten Metall-Metall-Bindung kommen. Nicht immer führt diese zu einer positiven Beeinflussung der katalytischen Aktivität eines Systems. Diese kann beispielsweise zur Absättigung des frühen Übergangsmetalls und somit zu Reaktivitätseinbußen führen.<sup>[119]</sup> Aus diesem Grund ist man in ersten Untersuchungen bemüht, *die beiden Metallzentren räumlich zu separieren*.

Eine Realisierungsmöglichkeit wurde von *Love* et al. vorgestellt.<sup>[119]</sup> Sie trennten in Amidophosphan-Liganden die *P*- und *N*-Donoratome durch einen rigiden *meta*-substituierten Arylring. Mit Ligand **87** (Schema 3.15) konnten sie selektiv Platin(II)- oder Palladium(II)-Metallzentren in einer *cis*-Anordnung ausschließlich über die Phosphan-Einheiten koordinieren. Die erhaltenen Komplexe **89a** und **b** charakterisierten sie mittels Einkristallstruktur-Analyse.



Schema 3.15: Chelatisierung von Platin- oder Palladium-(II)-Verbindungen durch Ligand **87**.

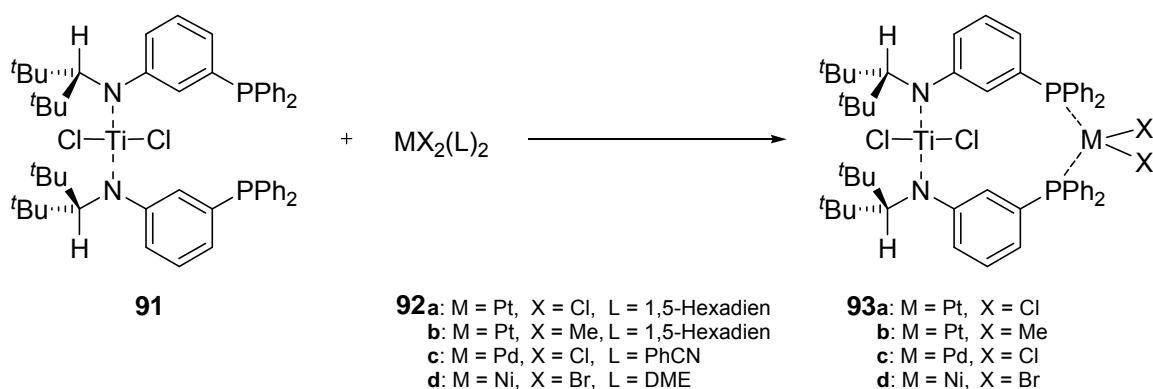
Des Weiteren konnten sie unter Verwendung des lithiierten Liganden **87-Li** (Schema 3.16) nach Umsetzung mit Titan(IV)-Chlorid **90** seine selektive Titan-Koordination durch die Stickstoffdonoren zweier Liganden nachweisen.<sup>[121]</sup>



Schema 3.16: Selektive Titan-Koordination durch Ligand **87-Li**.

Unter Verwendung der entsprechenden Metalle zeigte sich also, dass entweder die *P*- oder die *N*-Donorzentren selektiv angesprochen werden können. Des Weiteren war es möglich, die noch freien Donorpositionen selektiv für eine Koordination eines weiteren Metalls zu verwenden. Dies konnten *Love* und Mitarbeiter in der Generierung verschiedener *hetero*-bimetallischer Komplexe ausgehend von Komplex **91** eindrucksvoll belegen (Schema 3.17).





Schema 3.17: Bildung unterschiedlicher *heterobimetallischer* Komplexe ausgehend von Titan-Komplex **91**.

Die *heterobimetallischen* Komplexe **93a-d** konnten alle in sehr guten Ausbeuten isoliert werden.<sup>[119]</sup> Zudem gelang es, die Komplexe **93a-c** durch Einkristallstruktur-Analyse aufzuklären. Die Trennung der beiden Donoreinheiten durch ein rigides Rückgrat führte dazu, dass keine direkten Metall-Metall-Bindungen nachgewiesen werden konnten. Auffällig war allerdings, dass sich in allen Systemen ein ausgeprägtes intramolekulares  $\pi$ -stacking der Aryleinheiten finden ließ. Welche Einflüsse von dieser Anordnung ausgehen, gerade auch im Hinblick auf die katalytische Aktivität der Komplexe, ist noch Gegenstand aktueller Forschungen.

Eine weitere Klasse chiraler Liganden, die aufgrund räumlich getrennter Donorpositionen in der Lage sind *heterobimetallische* Komplexe zu bilden, sind verschiedene Schiffsbasen-Liganden, zu denen auch die bereits erwähnten Salen-Liganden gehören (**8**, Abbildung 3.15). Die Reste  $R^2$  an der Ethylenbrücke sind in den meisten Fällen Phenyl-Reste oder bilden einen Cyclohexan-Ring.

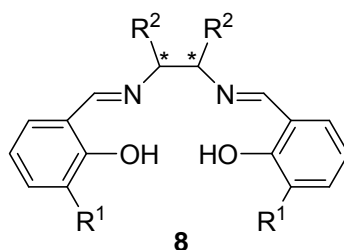
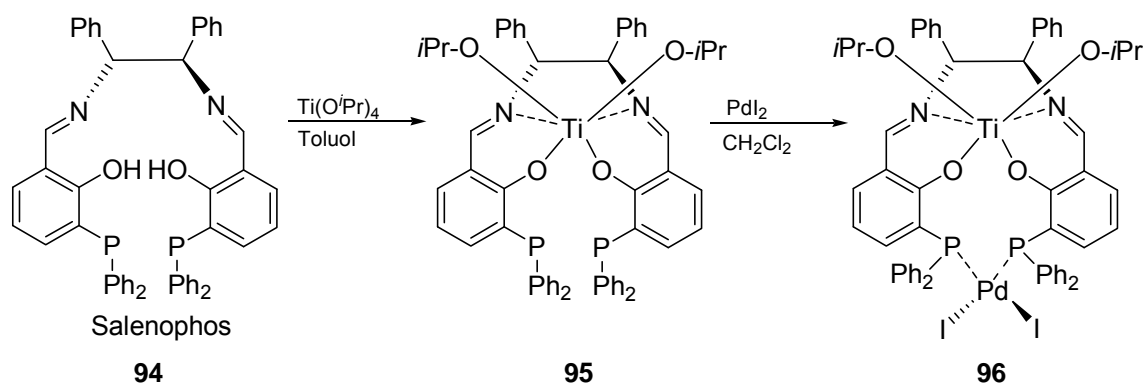


Abbildung 3.15: Allgemeine Darstellung von Salen-Liganden.

Liganden dieser Art stellen eine tetradentate *N,N,O,O*-Chelat-Kavität zur Koordinierung eines Metalls bereit. Über die Reste  $R^1$  können weitere Donorpositionen bereitgestellt werden.

Eines der ersten Beispiele eines *heterobimetallischen* Komplexes auf Basis von eines Salen-Grundkörpers stellt das bereits in Kapitel 1 kurz erwähnte Titan/Palladium-Salenophos-System (**96**, Schema 3.18,) von *Börner* et al. dar.<sup>[71]</sup> Dieses System wies als Reste R<sup>1</sup> Diphenylphosphan-Einheiten auf (vergleiche Struktur **94**). Bei der Synthese dieses Komplexes stellte sich heraus, dass es vorteilhaft war, zuerst das harte, Lewis-saure Metall Titan(IV) zu koordinieren. Nach Zugabe von  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{Cl}_2$  konnte eine vollständige Chelatisierung des Titans in der *N,N,O,O*-Kavität detektiert werden (Komplex **95**). Die Phosphaneinheiten nahmen nicht an einer Koordination des Titans teil, was über <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Eine nachfolgende Zugabe eines Rhodium-Salzes führte lediglich zu einer Chelatisierung des Rhodiums über die Phosphoratome, wobei keinerlei Überbrückung der Metalle bedingt durch die Phenolat-Gruppe des Liganden oder sonstige Wechselwirkungen zwischen beiden Metallen beobachtet werden konnten.



Schema 3.18 Komplexierung von Titan und Palladium durch Salenophos-Liganden nach *Börner*.

In Katalysereaktionen zeigte ein strukturell verwandtes Titan/Rhodium-Komplexsystem allerdings noch nicht die erhoffte hohe Ausbeute und asymmetrische Induktion. In Hydroformylierungsreaktionen von Vinylacetat konnten lediglich 21% Ausbeute und ein Enantiomeremüberschuss von 30% erreicht werden.<sup>[122]</sup> Das katalytisch aktive Metall stellt in diesen Reaktionen das Rhodium dar. Unter Verwendung eines lediglich monometallischen Rhodium-Salenophos-Katalysators konnte keine Enantioselektivität in der Reaktion ermittelt werden. Da die chiralen Zentren des Komplexes mehr als 10 Å vom katalytisch aktiven Metall Rhodium entfernt sind vermuten *Börner* et al. eine Evidenz dafür erbracht zu haben, dass ein „Chiralitätstransfer“ vom chiralen Rückgrat des Liganden über das Titan hin zum katalytisch aktiven Metall positiv unterstützt wurde.

Falls die Reste  $R^1$  in **8** (Abbildung 3.15) ebenfalls Sauerstoff-Funktionen sind, kann es in Abhängigkeit der verwendeten Metalle zur Ausbildung einer weiteren Kavität zwischen den Resten  $R^1$  und den bereits in der ersten Chelatzege involvierten Sauerstoffdonoren kommen. Somit ist eine Überbrückung der beiden Metall-Zentren durch die Phenol-Gruppen denkbar. Da sich die die Kavitäten nicht mehr stark voneinander unterscheiden, ist in solchen Systemen der Zugabereihenfolge der Metalle besondere Beachtung zu schenken.

Ein Beispiel, welches dies verdeutlicht, stellt das von *Wei* et al. vorgestellte System dar.<sup>[123]</sup> Sie koordinierten in einem Schiff'schen-Base-Liganden neben Kupfer Gadolinium als weiteres Metall. Die mittels Einkristallstruktur-Analyse aufklärte Struktur dieses Komplexes ist in Abbildung 3.16 veranschaulicht.

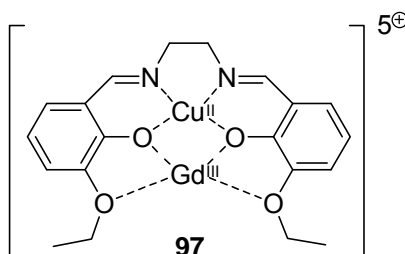
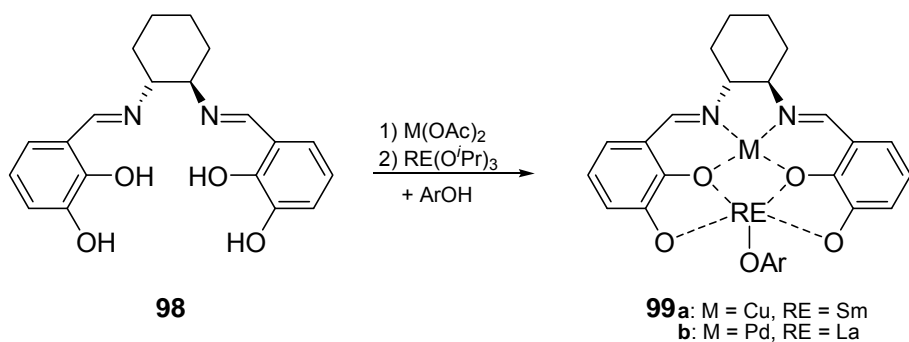


Abbildung 3.16: Heterobimetallischer Schiff'sche-Base-Komplex nach *Wei* et al.

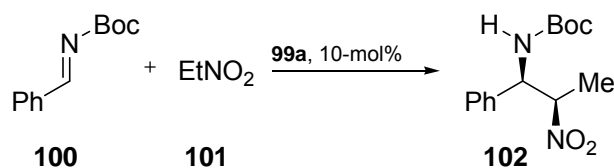
Die innere Kavität wird dabei vom Kupfer(II)-Ion besetzt, während das Gadolinium(III)-Ion in der offenen und auch größeren Chelatzege koordiniert wurde. Bedingt durch die Phenolat-Einheiten des Liganden werden beide Metallzentren verbrückt. Somit sind sie elektronisch nicht mehr vollständig voneinander isoliert. Diese definierte Struktur konnte nur erhalten werden, wenn zu dem Liganden erst das Kupfer-Salz, dann die Gadolinium-Verbindung gegeben wurde. Katalytische Anwendungen dieses Systems wurden nicht beschrieben.

Basierend auf den strukturellen Ergebnissen von *Wei* et al. konzipierte die Gruppe um *Shibasaki* einige heterobimetallische Systeme, die sehr erfolgreich in Katalysen eingesetzt werden konnten (**99a-b**, Schema 3.19). Es handelt sich bei diesen ebenfalls um Schiff'sche-Basen-Liganden (**98**), die als Reste  $R^1$  (in **8**, Abbildung 3.15) wiederum Hydroxyfunktionen aufweisen.



Schema 3.19: Heterobimetallische Salen-Liganden nach Shibasaki et al.

Der heterobimetallische Ligand **99a** zeigte sehr gute Selektivitäten in asymmetrischen Nitro-Mannich-Reaktionen zwischen dem *N*-Boc-geschützten Imin **100** (Schema 3.20) und Nitroethan **101**. Die Verwendung dieses Liganden erbrachte erstmals in dieser katalytischen Reaktion das *syn*-Produkt **102**. Alle vorab beschriebenen Katalysen mit diversen Metall-Komplexen oder Organokatalysatoren (z.B. chirale Cinchona-Alkaloide) ergaben immer das *anti*-Produkt.<sup>[124]</sup>



Schema 3.20: Nitro-Mannich-Reaktion nach Shibasaki et al.

Ohne die Ligandenstruktur zu verändern, untersuchten sie systematisch verschiedene Einflüsse auf diese katalytische Reaktion. Sie stellten fest, dass die Wahl des Seltenerdmetalls RE stark mit der *syn*-Selektivität und der Enantioselektivität verknüpft war (vergleiche Tabelle 3.3, Einträge 1-5). Unter Beibehaltung eines Kupfer(II)-Zentrums erwies sich Samarium als die beste Wahl. Man konnte mit einem Kupfer/Samarium-Komplex **99** eine *syn/anti*-Selektivität von >20:1 bei einem Enantiomerenüberschuss von 80% erhalten (Eintrag 3).

Tabelle 3.3: Katalytische Ergebnisse in Nitro-Mannich-Reaktionen nach *Shibasaki* et al.

Eintrag	M	RE	Ausbeute [%]	<i>dr</i> [syn/anti]	<i>ee</i> [%, <i>syn</i> ]
1	Cu(II)	La	73	3:1	5
2	Cu(II)	Pr	82	1:1	9
3	Cu(II)	Sm	96	>20:1	80
4	Cu(II)	Eu	93	>20:1	64
5	Cu(II)	Dy	89	7:1	48
6	Zn(II)	Sm	0	-	-
7	Mg(II)	Sm	0	-	-
8	Ni(II)	Sm	0	-	-
9	Rh(II)	Sm	90	1:3	1
10	Cu(II)	-	0	-	-
11	-	Sm	14	2:1	29
12 <sup>[a]</sup>	Cu(II)	Sm	96	>20:1	94

<sup>[a]</sup> In Gegenwart von 4-*tert*-Butylphenol.

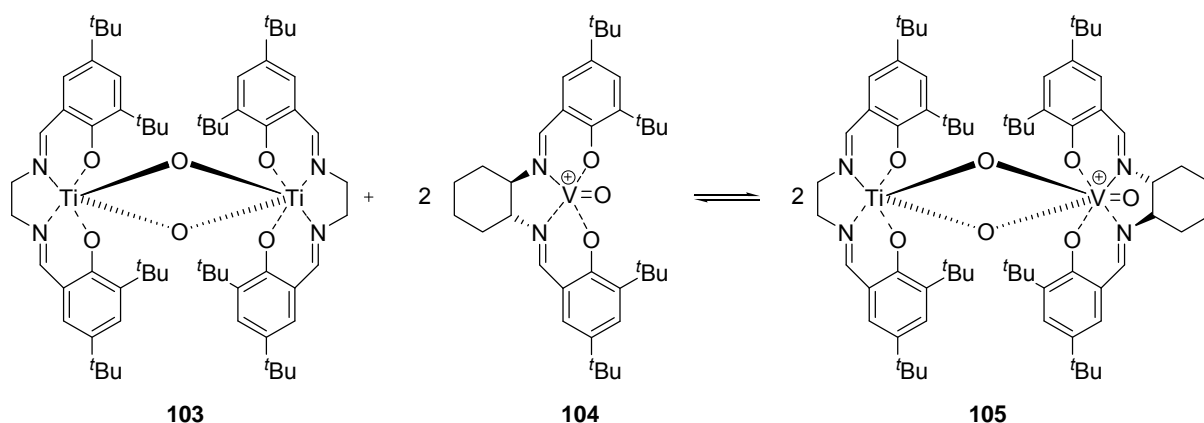
Weiterhin konnten sie zeigen, dass auch dem Kupfer-Ion eine zentrale Bedeutung zukommt. Bei Verwendung von Zink, Magnesium oder Nickel anstelle des Kupfers (Einträge 6-8) konnten keinerlei Umsätze verzeichnet werden. Zwar konnte nach Substitution des Kupfers gegen Rhodium ein ähnlich aktiver Katalysator erhalten werden, allerdings wies dieser bedeutend schlechtere Selektivitäten auf (Eintrag 9 verglichen mit Eintrag 3). Am wichtigsten war jedoch zu zeigen, dass zwei Metalle für eine gute katalytische Aktivität notwendig sind. Weder der Kupfer-, noch der Samarium-Komplex alleine wiesen eine vergleichbare Aktivität wie der *heterobimetallische* Komplex (Einträge 10 und 11) auf. Weitere Untersuchungen veranschaulichen, dass Zugabe eines phenolischen Additivs (4-*tert*-Butylphenol) positive Auswirkungen auf die Aktivität und Selektivität hatte (Eintrag 12). Da genauere mechanistische Untersuchungen momentan noch ausstehen, sind keine fundierten Aussagen über den Reaktionsmechanismus möglich. Auch strukturelle Aufklärungen der erhaltenen Komplexe sind noch Gegenstand aktueller Forschungen. Bisher wird davon ausgegangen, dass das Komplexierungsverhalten ähnlich dem des von *Wei* et al. beschriebenen Liganden sein sollte.

In weiteren Untersuchungen setzten *Shibasaki* und Mitarbeiter den *heterobimetallischen* Palladium/Lanthan-Komplex **99b** in katalytischen Nitro-Aldol-Reaktionen zwischen Benzaldehyd und Nitroethan **101** ein.<sup>[125]</sup> Sie konnten eine Ausbeute von 94% bei einer *syn/anti*-Selektivität von 19:1 und einem Enantiomerenüberschuss von 84% erreichen. Der für die oben beschriebene Nitro-Mannich-Reaktion optimierte Komplex **99a** stellte sich in dieser

Reaktion als schlechteste Wahl heraus. Dies verdeutlicht, dass es sehr selten möglich ist, die katalytische Selektivität oder Aktivität eines in einer Reaktion gut arbeitenden Komplex-Systems auf eine andere Reaktion zu übertragen.

Ein weiterer viel versprechender Ansatz zur Realisierung *heterobimetallischer* Komplexe ist, *zwei separate Metall-Komplexe über eine verbrückende Einheit zu verbinden*.

Eine Möglichkeit stellt dabei die Verbrückung über einer  $\mu$ -Oxo-Brücke dar. *North* und Mitarbeiter beschreiben verschiedene Komplexe zweier Saleneinheiten, die über die jeweiligen Zentral-Ionen der einzelnen Komplexe verbrückt sind (Schema 3.21). Diese Komplexe konnten sie aus Mischungen der beiden Komplex-Lösungen mit äquimolaren Anteilen von Titan- und Vanadium-Ionen herstellen (hier beispielhaft in Schema 3.21 an einem achiralen Titan-Salen-Dimer **103** und einem chiralen Vanadium-Salen-Komplex **104** demonstriert).<sup>[126]</sup> Dabei stehen die Komplexe in einem schnellen Gleichgewicht.

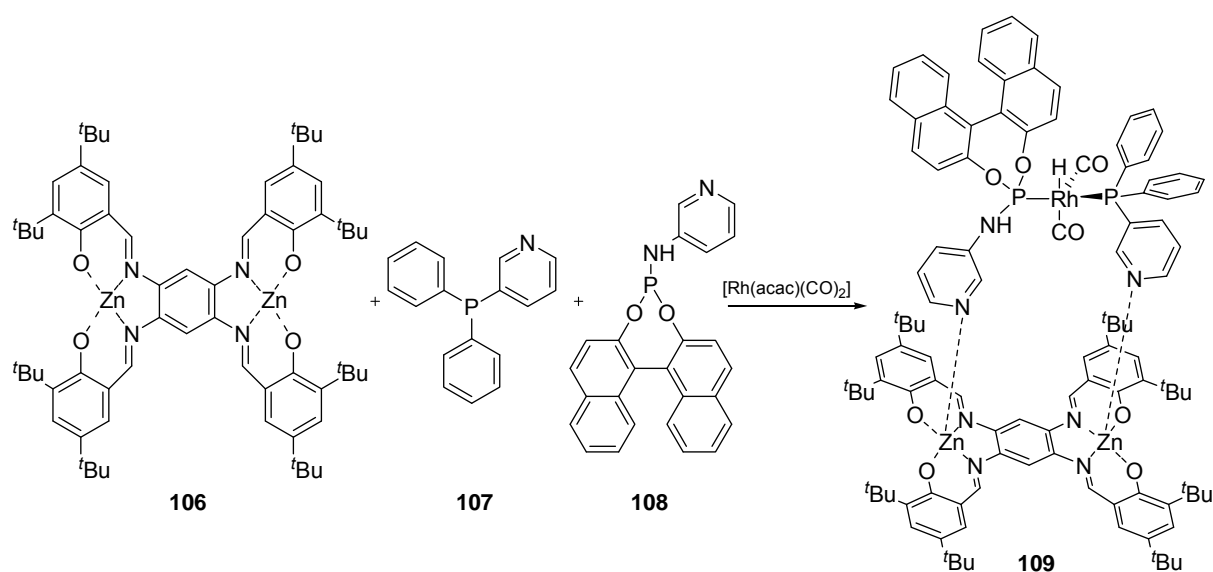


Schema 3.21: Gleichgewicht zwischen einem dimeren  $\mu$ -Oxo-verbrückten Titan-Salen-Komplex **103** und einem kationischen Vanadium-Salen-Komplex **104** nach *North* et al.

Verschiedene dieser Komplexe setzten sie in asymmetrischen Additionen von Trimethylsilylcyanid an Benzaldehyd ein.<sup>[126, 127]</sup> Sowohl die beobachtete absolute Konfiguration im Produkt als auch die Höhe der asymmetrischen Induktion konnten lediglich durch die *in situ* Bildung eines *heterobimetallischen* Komplexes ähnlich **105** und nicht durch ein kooperatives Zusammenspiel zweier homometallischer Spezies erklärt werden. Da die gezeigten Gleichgewichte sehr schnell in Bezug auf die NMR-Zeitskala sind, konnten in NMR-Untersuchungen nur sehr verbreiterte Protonenspektren erhalten werden, die eine genaue Analyse der Struktur kaum zulassen. ICR-FT-ESI-MS-Untersuchungen belegten jedoch deutlich, dass

Komplexe entsprechender Zusammensetzungen entstanden sind.<sup>[46]</sup> Genaue strukturelle Untersuchungen stehen noch aus.

*Heterobimetallische Systeme können auch mittels Templat-induzierter Bildung chelatisierender heterobidentater Liganden durch selektive Selbstorganisation entstehen, wie eindrucksvoll Reek et al. berichteten (Schema 3.22).<sup>[128]</sup> In diesem Falle nähern sich zwei unterschiedliche Liganden (**107** und **108**) in einem selbstorganisierenden Prozess selektiv einem Bis-Zink(II)-Salen-Templat (**106**), welches zwei identische Bindungsseiten aufweist (Schema 3.22).*



Schema 3.22: Templat-induzierte Bildung eines *heterobimetallischen* Komplexes **109**.

Liganden **107** und **108** koordinieren dabei über ihre Stickstoffatome an die Zink-Zentren. Da es nicht zur Komplexierung zweier identischer *P,N*-Liganden an das Templat kam (*Homokomplexe*), muss die selektive Anordnung der Liganden **107** und **108** sterisch begründet sein. Die Phosphordonoren stehen weiterhin für eine selektive Rhodium-Koordination zur Verfügung. Die Bildung der zweifachen Phosphor-Koordination des Rhodiums läuft dabei *in situ* ab.

Ligand **109** wurde in asymmetrischen Hydroformylierungs-Reaktionen von Styrol eingesetzt. Dabei stellte man fest, dass dieser Komplex mit 72% Enantiomerenüberschuss deutlich selektiver war als vergleichbare *homobidentate* Liganden oder gemischte, nicht Templat-gestützte Ligandenkombinationen. In letzteren Fällen konnten lediglich Enantiomerenüberschüsse von maximal 13% erhalten werden.

Die in Schema 3.22 dargestellte Struktur des Komplexes **109** basiert auf unterschiedlichen Analyse-Ergebnissen: Zum einen wendeten sie Molecular-Modeling-Studien an, um Informationen über die Koordinationsgeometrie der Rhodium-Phosphan-Komplexe zu erhalten. Zum anderen versuchten sie über Hochdruck-IR- und NMR-Spektroskopie mehr strukturelle Informationen über den in der katalytischen Reaktion vorliegenden Komplex zu gewinnen. Eine detaillierte Struktur bzw. Aussagen über den Reaktionsmechanismus sind allerdings auf Grundlage dieser Ergebnisse noch nicht formuliert. Kurze Zeit später konnten sie jedoch von strukturell verwandten Platin- und Palladium-Analoga zu **109** Einkristallstruktur-Analysen anfertigen, die die bereits angenommene Anordnung im Komplex sehr gut widerspiegelte.<sup>[129]</sup>

Nicht zuletzt aufgrund dieser Ergebnisse wurden viele weitere supramolekulare Systeme entwickelt, die einen einfachen Zugang zu leicht synthetisierbaren *heterobimetallischen* Systemen darstellen.<sup>[130]</sup>

Die aufgezeigten Systeme verdeutlichen, dass *heterobimetallische* Komplexsysteme teils sehr effiziente Katalysator-Systeme darstellen und zu erheblichen Steigerungen der Selektivitäten oder Aktivitäten verglichen mit monometallischen Katalysatoren führen können! Dies macht die Entwicklung weiterer *heterobimetallischer* Systeme zu einem sehr interessanten Forschungsgebiet.

Im folgenden Kapitel werden zuerst die Ergebnisse dieser Arbeit auf dem Gebiet der  $C_1$ -symmetrischen Sulfoximin-Liganden präsentiert bevor detailliert auf  $C_2$ -symmetrische Bis(sulfoximin)e als potentielle Liganden für die *heterobimetallische* Katalyse eingegangen wird.



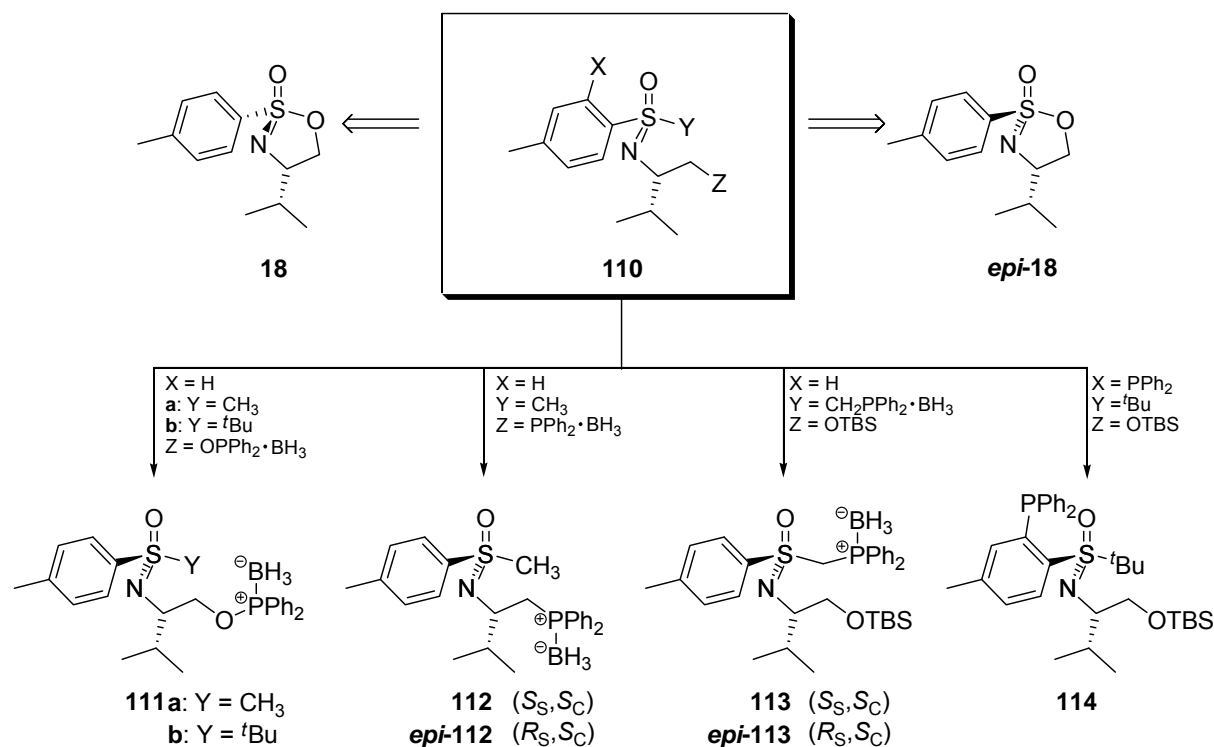
## 4      **Neuartige C<sub>1</sub>-symmetrische sulfoximinische *P,N*-Liganden in der asymmetrischen Katalyse**

In diesem Kapitel sollen zuerst die in dieser Arbeit synthetisierten Liganden motiviert und deren Synthese genau besprochen werden, bevor deren Koordinationsverhalten gegenüber Palladium und der Einsatz von entsprechenden Palladium-Komplexen in der asymmetrischen allylischen Substitutionsreaktion vorgestellt und diskutiert werden.

### 4.1      **Auswahl und Synthese der verwendeten C<sub>1</sub>-symmetrischen Liganden**

#### 4.1.1      **Auswahl der C<sub>1</sub>-symmetrischen *P,N*-Liganden**

In den vorangegangenen Kapiteln wurde verdeutlicht, dass von dem im Arbeitskreis *Reggelin* entwickelten Methylsulfoximin **10** (Abbildung 1.7, Seite 10, ebenso generischer Grundkörper **110**, X = H, Y = CH<sub>3</sub>, Z = OH, Schema 4.1) abgeleiteten sulfoximinischen *P,N*-Liganden aufgrund ihrer strukturellen oder elektronischen Ähnlichkeiten beispielsweise zu den diskutierten PHOX- (**3**, Kapitel 1), VALAP- (**41**, Kapitel 3.1) oder Sulfinylimin-Liganden (**44**, Kapitel 3.1.2) vielversprechende Katalysator-Systeme zu erhalten sein sollten. Diese sollten die in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Eigenschaften in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen aufzeigen und somit interessante Ergebnisse in katalytischer Hinsicht erwarten lassen. Die generische Struktur lässt sich in Abhängigkeit der gewünschten absoluten Konfiguration des Sulfoximin-Schwefelatoms auf die cyclischen Sulfonimide **18** oder *epi-18* zurückführen (vergleiche Kapitel 1).



Schema 4.1: Variable Positionen zur Realisierung verschiedener  $P,N$ -Liganden dargestellt am Grundgerüst **110**.

Die neuartigen sulfoximinischen *P,N*-Liganden weisen zwei stereogene Zentren auf: Das Kohlenstoffatom der ehemaligen Aminosäure-Seitenkette und das sulfoximinische Schwefelzentrum. Daraus ergeben sich zwei zentrale Fragen:

- 1) Welchen Einfluss haben die unterschiedlichen stereogenen Zentren auf das stereochemische Ergebnis in einem Katalyseprodukt?
- 2) Gibt es einen produktiven (*matched pair*) oder kontraproduktiven (*mismatched pair*) Effekt durch das Zusammenwirken der stereogenen Zentren?

Wie Kapitel 3 zu entnehmen ist, ist die Bildung fünf- oder sechsgliedriger Chelatringe nach Metall-Koordination für erfolgreiche Katalysatorsysteme vorteilhaft. Aus diesen Gründen abzuleitende, offensichtliche Positionen X, Y und Z zur strukturellen Variation von **110** und daraus resultierende Zielstrukturen für neue Liganden sind in Schema 4.1 verdeutlicht. Aufgrund der zu befürchtenden Labilität der *P,N*-Liganden gegenüber Luftsauerstoff wurden ihre Boran-geschützten Derivate als Lagerform synthetisiert. Vorteile dieser Schutzgruppe sind die einfache Einführung mittels Boran-Überträgern wie  $\text{BH}_3\text{-THF}$ - oder  $\text{Me}_2\text{S-BH}_3$ -Komplex sowie einfache Abspaltungsreaktionen mit Aminen, beispielsweise Diethylamin oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO).<sup>[131, 132]</sup> Das impliziert, dass ein

Deboranierungsschritt Teil der Metall-Komplexierungsprozedur sein muss. Anzumerken ist, dass die in Schema 4.1 dargestellten Liganden **111-114** vorteilhafter Weise Produkte ausgehend von dem cyclischen Sulfonimidat **18** sind, da dieses Epimer in der im Arbeitskreis *Reggelin* angewendeten Synthese der cyclischen Sulfonimide **18** und *epi-18* als Hauptisomer entsteht.<sup>[61]</sup> Die *S*-epimeren Liganden sind auf analoge Weise ausgehend vom Sulfonimidat *epi-18* zu erhalten.

Falls in den folgenden Kapiteln einer der gezeigten Liganden in seiner nicht boranierten Form verwendet wird, ist seiner zugeordneten Nummer ein „d“ (für deboraniert) vorangestellt.

Liganden **111** und **112** stellen Vertreter von *P,N*-Liganden dar, die nach Koordination eines Metalls die in Kapitel 3.2.1 definierten Typ 3 Sulfoximin-Metallkomplexe bilden sollten. In beiden Fällen wäre das sulfoximinische Schwefelatom nach Koordination eines Metalls nicht Teil des gebildeten Chelatringes. Unterschiede zeigen sich zunächst in der Ringgröße nach einer Metall-Chelatisierung: Ligand **111** ergäbe einen sechsgliedrigen Chelatring, Ligand **112** einen fünfgliedrigen. Des Weiteren unterscheiden sich die Phosphordonororen der beiden Liganden in ihren elektronischen Eigenschaften. Dass je nach katalytischem Problem ein elektronenärmeres oder –reicherer Phosphorzentrum erforderlich sein kann, wurde in den Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2 bereits diskutiert. Der Einfluss der Größe des Restes Y auf die katalytischen Ergebnisse könnte bei beiden Liganden durch Wahl des Kohlenstoff-Nucleophils (vergleiche Schema 3.5, Seite 26) zur Öffnung der cyclischen Sulfonimide **18** und *epi-18* untersucht werden. Exemplarisch soll dies aber nur beim phosphinitischen Liganden **111** durch Variation von Y = CH<sub>3</sub> zu Y = *tert*-Butyl geschehen. Der Einfluss der absoluten Konfiguration des Schwefelzentrums in katalytischen Reaktionen bei gleich bleibender Konfiguration des chiralen Aminosäure-Seitenketten-Kohlenstoffs soll durch Verwendung der Liganden **112** und *epi-112* untersucht werden.

Liganden des Typs 2 (Kapitel 3.2.1), in denen das zentrochirale Schwefelatom Bestandteil eines Chelatringes wäre, stellen die Liganden **113** und **114** dar. Nach Metall-Koordination sollten sich jeweils fünfgliedrige Komplexe ergeben. In Kapitel 3.2.2 wurde verdeutlicht, dass Hydroxysulfoximine als *N,O*-Liganden fungieren können. Um die Donorfähigkeit der Alkoholfunktionen, die nach Ringöffnung der Sulfonimide entstehen würden, zu minimieren und möglicherweise in katalytischen Reaktionen störende acide Protonen zu entfernen, sollten die Sauerstofffunktionen silyliert werden. Der alkylphosphanische Ligand **113** sollte gegenüber dem arylphosphanischen Liganden **114** den elektronenreicheren Phosphordonor

darstellen. Der Einfluss der absoluten Konfiguration des Schwefelzentrums als Teil des Metall-Chelatringes in katalytischen Reaktionen bei wiederum gleich bleibender Konfiguration des chiralen Aminosäure-Seitenketten-Kohlenstoffs soll durch Verwendung der Liganden **113** und *epi*-**113** untersucht werden. Da der Phosphordonor in **114** Triphenylsubstituiert ist, ist keine hohe Oxidationsgefahr des Phosphoratoms zu vermuten. Somit könnte auf eine Boranierung zum Schutz vor Oxidation verzichtet werden. Ein Ligand ähnlich **114** wurde in einer im Arbeitskreis *Reggelin* parallel angefertigten Dissertation untersucht und wird daher in der vorliegenden Arbeit nicht näher beschrieben.<sup>[133]</sup>

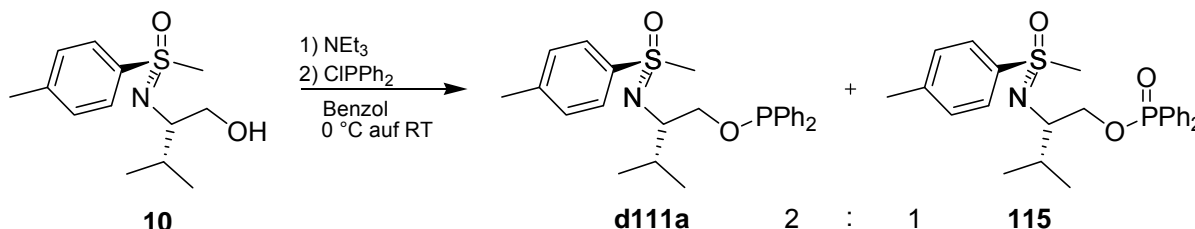
#### 4.1.2 Synthese der C<sub>1</sub>-symmetrischen P,N-Liganden

Im Folgenden werden die Synthesen der in Schema 4.1 präsentierten Liganden **111** bis **113** besprochen. Sofern mehrere Synthesemöglichkeiten denkbar sind, werden zuerst Überlegungen zur möglichen Herstellung präsentiert und die daraus abgeleitete sinnvollste Syntheseroute beschrieben. Auf Herstellungen literaturbekannter Eduktverbindungen wird nicht näher eingegangen.

##### 4.1.2.1 Synthese der Liganden **111a** und **b**

Ausgehend von dem literaturbekannten Methylsulfoximin **10** sollte in Anlehnung an Vorschriften zur Synthese von Aminophosphiniten aus Aminoalkoholen von *Mi* et al.<sup>[134]</sup> und *Mansour* et al.<sup>[135]</sup> durch einfache Substitutionsreaktion an der Alkoholfunktion des Methylsulfoximins **10** die Herstellung des phosphinitischen Liganden **111** möglich sein. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die von *Mi* et al. aus chiralen 1,2-Diphenyl-2-aminoethanolen in Benzol synthetisierten DPAMPP-Liganden eine ausreichende Stabilität gegenüber Luftsauerstoff aufwiesen, so dass sogar eine flash-säulenchromatographische Aufreinigung ohne Oxidation der Phosphoratome möglich war. Auch die von *Mansour* beschriebenen polymergebundenen  $\beta$ -Aminophosphinite zeigten nach Ausfällen in Benzol keine Oxidationsprodukte. Daher wurde versucht anstelle des in Kapitel 4.1.1 beschriebenen boranierten Liganden **111a** den nicht Boran-geschützten Liganden **d111a** (Schema 4.2) herzustellen und diesen auf seine Oxidationslabilität zu untersuchen. Falls Ligand **d111a** eine ähnliche Stabilität gegenüber Luftsauerstoff wie die von *Mi* et. al und *Mansour* et al. beschriebenen phosphinitischen Liganden aufweisen sollte, müsste kein Deboranierungsschritt vor einer Metall-Koordination durchgeführt werden.

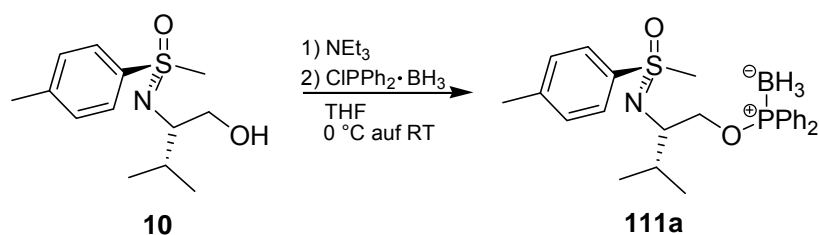
Analog Literatur<sup>[134, 135]</sup> wurde daher Methylsulfoximin **10** in Benzol gelöst, Triethylamin (NEt<sub>3</sub>) zugegeben und nach Abkühlung auf 0 °C mit Chlordiphenylphosphan (ClPPh<sub>2</sub>) versetzt (Schema 4.2).



Schema 4.2: Herstellung des nicht boranierten phosphinitischen Liganden **d111a** und erhaltenes Nebenprodukt **115**.

Nach einer Reaktionszeit von 70 Stunden wurde die Reaktionslösung zur Entfernung des ausgefallenen Salzes über eine Kieselgel-Fritte filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht. Neben dem Produktsignal des Liganden **d111a** bei einer chemischen Verschiebung von 113 ppm (kalibriert gegen 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, vergleiche Literatur<sup>[135]</sup>) erhielt man bei 31.9 ppm ein scharfes Singulett, das aufgrund seiner chemischen Verschiebung dem oxidierten Liganden **115** zugeordnet wurde.<sup>[136]</sup> Chlordiphenylphosphan wurde in dieser Reaktion vollständig verbraucht. Das Verhältnis der Liganden **d111a** zu **115** betrug etwa 2:1. Weitere Nebenprodukte sind nur im sehr geringen Ausmaß gebildet worden. Somit war eine Aufreinigung über Kieselgel nur unter Oxidation des Liganden **d111a** möglich. Kristallisationsversuche des Produktes aus Benzol analog den erwähnten Vorschriften waren nicht möglich. Aus diesen Gründen wurde analog einer weiteren Vorschrift von *Dahlenburg* et al. die gleiche Reaktion in THF durchgeführt und versucht das Produkt aus Toluol kristallin zu erhalten.<sup>[137]</sup> Mittels <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte belegt werden, dass bereits nach vier Stunden Reaktionszeit kein Chlordiphenylphosphan mehr vorhanden war und sich ebenfalls Produkt in etwa 50% Ausbeute gebildet hatte. Der Versuch des Auskristallisierens des Produktes blieb wiederum erfolglos; nach mildem Erwärmen der nicht aufgereinigten Substanz in wenig Toluol konnte durch ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nahezu vollständige Oxidation des Produktes nachgewiesen werden.

Daher entschied man sich, die Boran-geschützte und somit oxidationsunempfindliche Form des Liganden herzustellen. Unter den von *Dahlenburg* et al. beschriebenen Reaktionsbedingungen sollte dafür Methylsulfoximin **10** mit boranisiertem Chlordiphenylphosphan und Triethylamin umgesetzt werden (Schema 4.3).



Schema 4.3: Versuch der Herstellung des boranierten Liganden **111a** mittels boranisiertem ClPPh<sub>2</sub> analog einer Vorschrift von *Dahlenburg et al.*<sup>[137]</sup>

Das für diese Reaktion notwendige Boran-geschützte Chlordiphenylphosphan konnte nach Umsetzung von Chlordiphenylphosphan mit Boran-THF-Komplex in THF bei 0 °C nahezu quantitativ erhalten werden. Ein Vergleich der jeweiligen <sup>31</sup>P-NMR-Spektren ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

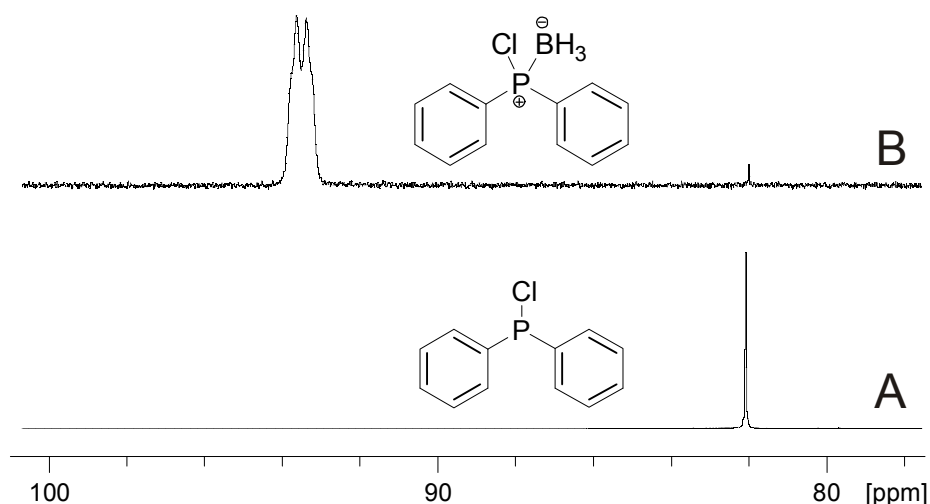
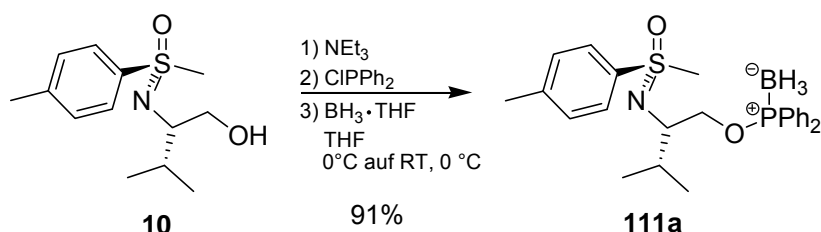


Abbildung 4.1: Vergleich der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von Chlordiphenylphosphan (Spektrum A) und boranisiertem Chlordiphenylphosphan (Spektrum B).

Aufgrund der <sup>1</sup>J<sub>(H,B)</sub>-Kopplung erhält man für das boranierte Produkt (Spektrum B) ein durch Quadrupolkopplung verbreitertes Signal, welches charakteristisch für Phosphan-Borane ist.<sup>[138]</sup> Das Signal des Eduktes Chlordiphenylphosphan ist erwartungsgemäß ein scharfes Singulett (Spektrum A).

Die in Schema 4.3 abgebildete Reaktion verlief allerdings wenig zufrieden stellend. Nach 65 Stunden Reaktionszeit konnte mittels Dünnschichtchromatographie noch Edukt nachgewiesen werden. Ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der nicht aufgereinigten Substanz zeigte im Bereich von 103 bis 114 ppm zudem drei breite Signale, die nicht genauer zugeordnet werden konnten. Auf eine Auftrennung dieses Reaktionsgemisches wurde verzichtet. Der Einsatz von

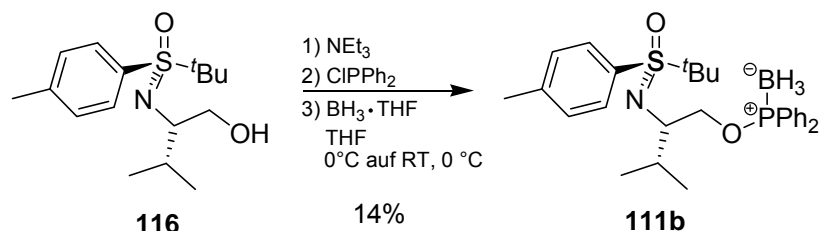
boranisiertem Chlordiphenylphosphan führte also zu einem deutlich komplexeren Produktgemisch als es unter Verwendung von Chlordiphenylphosphan als Edukt der Fall war. Somit entschloss man sich, zuerst die Phosphinit-Bildung in THF ausgehend von Methylsulfoximin **10** durchzuführen und nach vollständiger Umsetzung das erhaltene Produkt *in situ* mit Boran-THF-Komplex zu boranieren (Schema 4.4).



Schema 4.4: Erfolgreiche Synthese des phosphinitischen Liganden **111a** ausgehend von Methylsulfoximin **10**.

Dazu versetzte man Methylsulfoximin **10** bei Raumtemperatur mit Triethylamin, kühlte auf 0 °C, gab Chlordiphenylphosphan hinzu und erwärmte nach 30 Minuten Rühren auf Raumtemperatur. Nach 16 Stunden zeigte eine dünnschichtchromatographische Kontrolle quantitativen Umsatz. Man kühlte wieder auf 0 °C und versetzte die Lösung mit Boran-THF-Komplex. <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch ermittelte man nach 1.5 Stunden vollständige Boranierung. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung konnte der Ligand **111a** mit einer sehr guten Ausbeute von 91% erhalten werden.

Auf analoge Weise gelang die Synthese des *S-tert*-Butyl-substituierten Liganden **111b** ausgehend von dem literaturbekannten *tert*-Butylsulfoximin **116** (Schema 4.5).<sup>[139][140]</sup>



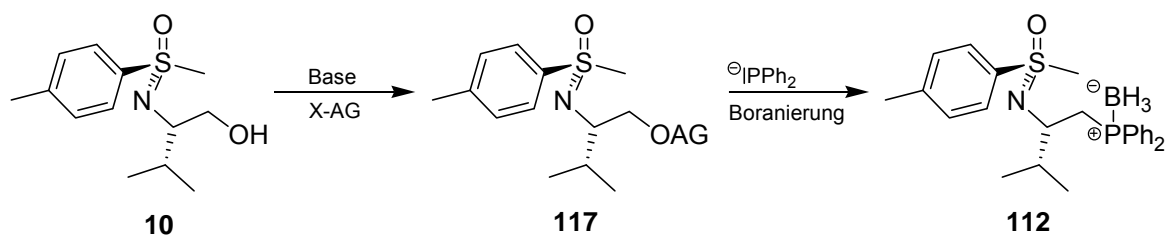
Schema 4.5: Synthese des Liganden **111b** ausgehend von *tert*-Butylsulfoximin **116**.

Nach der Reaktion konnte das gewünschte Produkt <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in sehr guter Ausbeute nachgewiesen werden. Die säulenchromatographische Aufreinigung der Zielverbindung erwies sich allerdings als sehr problematisch, was zu der unbefriedigenden

isolierten Ausbeute von nur 14% führte. In einer zu dieser Arbeit parallel angefertigten Doktorarbeit konnte *J.P. Kaiser* zeigen, dass sowohl das *tert*-Butylsulfoximin **116** als auch unterschiedliche Derivate dieser Verbindung durch Aufreinigung unter Verwendung von Kieselgel oder neutralem Aluminiumoxid als stationäre Phasen zur Zersetzung unter Abspaltung von Isobuten neigen.<sup>[133]</sup> Dies führte zu schlecht reproduzierbaren Trennergebnissen und massiven Ausbeuteverlusten. Der Verlauf der hier durchgeführten säulenchromatographischen Trennung kann diese Ergebnisse nur bestätigen. Selbst Lagern des aufgereinigten Produktes führte in weniger als 24 Stunden bereits zu Zersetzungsprodukten. Aus diesem Grunde wurde dieser Ligand nur mit schnell durchführbaren Analysemethoden (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie, sowie ESI-Massenspektrometrie) charakterisiert. Weiterführende Anstrengungen zur Lösung des Isolationsproblems wurden in dieser Arbeit, vor allem unter Anbetracht der mit diesem Liganden erhaltenen Ergebnisse in katalytischen Reaktionen (siehe Kapitel 4.3.2), nicht angestrebt.

#### 4.1.2.2 Synthese des Liganden **112** und *epi*-**112**

Eine mögliche Synthesestrategie zum phosphanischen, Boran-geschützten *P,N*-Liganden **112** ausgehend von Methylsulfoximin **10** ist in einer Überführung der Alkoholfunktion des Methylsulfoximins **10** in eine bessere Abgangsgruppe (generische Struktur **117**) und deren anschließende Substitution durch ein Phosphornucleophil (PPh<sub>2</sub><sup>-</sup>) zu sehen (vergleiche Schema 4.6). Dieses könnte in Abhängigkeit des eingesetzten Nucleophils zum Schutz vor Oxidation als solches entweder bereits boraniert sein oder in einer nachfolgenden Reaktion mittels Boran-THF-Komplex geschützt werden.

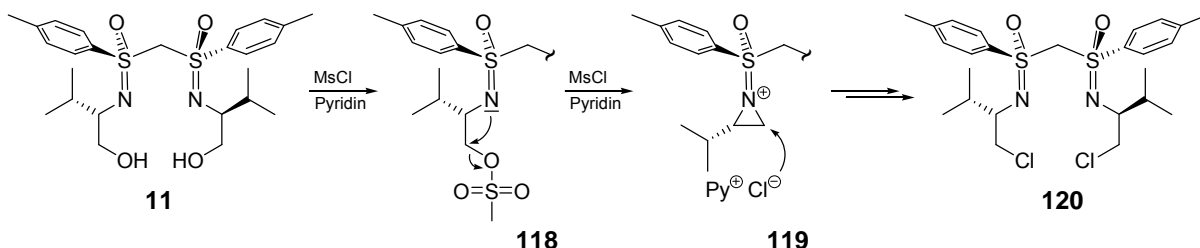


Schema 4.6: Synthesestrategie zur Herstellung des Liganden **112**.

Aus eigenen Vorarbeiten zur Synthese mesylierter geminaler Bis(sulfoximin)e unter Verwendung von Mesylchlorid war bekannt, dass unter Standard-Reaktionsbedingungen ein unerwünschtes Chlorierungsprodukt **120** in wechselnden Ausbeuten isoliert werden kann (Schema 4.7).<sup>[64]</sup> Nach Umsetzung des Bis(sulfoximin)s **11** mit Mesylchlorid (MsCl) und

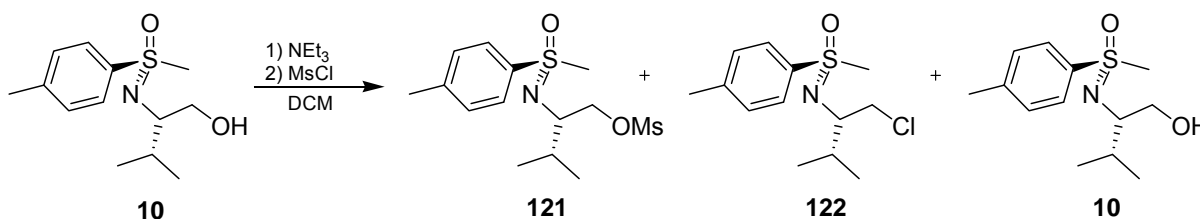


Pyridin als Lösungsmittel vermutete man, dass ein primär gebildetes mesyliertes Produkt **118** in einer intramolekularen Substitution zum Aziridiniumion **119** reagierte. Nach einer ringöffnenden Reaktion von **119** mit den in der Reaktionslösung enthaltenen Chloridionen bildete sich das Nebenprodukt **120** (siehe Schema 4.7).



Schema 4.7: Vermuteter Mechanismus der Bildung chlorierter Nebenprodukte in Mesylierungsreaktionen geminaler Bis(sulfoximine).<sup>[64]</sup>

In der vorliegenden Arbeit stellte man fest, dass Mesylierungsversuche des Methylsulfoximins **10** unter leicht abgeänderten Reaktionsbedingungen (Methylenchlorid als Lösungsmittel und ein Wechsel der Base zu Triethylamin unter weiterer Verwendung von Mesylchlorid als Mesylierungsreagenz) immer wieder zu nicht reproduzierbaren Mengen an gewünschtem Produkt **121**, chloriertem Nebenprodukt **122** und Edukt **10** führten (Schema 4.8).



Schema 4.8: Identifizierte Produkte nach der Reaktion von Methylsulfoximin **10** mit Triethylamin und Mesylchlorid.

Dabei kam es nach dünnschichtchromatographischer Kontrolle auch in Abhängigkeit von der Dauer des Ausschüttelns der Reaktionsmischung während des Aufarbeitungsschrittes mit Ammoniumchlorid zu Veränderungen der Produktgemisch-Zusammensetzung. Um den Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Produktverteilung zu untersuchen wurde die Alkoholfunktion des Methylsulfoximins unter Ausschluss von Chloridionen mittels Trifluormethansulfonsäureanhydrid unter sonst identischen Reaktionsbedingungen wie bei den Mesylierungsversuchen in eine noch leichter substituierbare Abgangsgruppe überführt und die Reaktion zur Aufarbeitung intensiv mit Ammoniumchlorid geschüttelt. Nach Separation der

Phasen erhielt man das in Abbildung 4.2 gezeigte <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum A der organischen Phase (es ist lediglich der für diese Diskussion relevante Ausschnitt von 15 bis 115 ppm abgebildet).

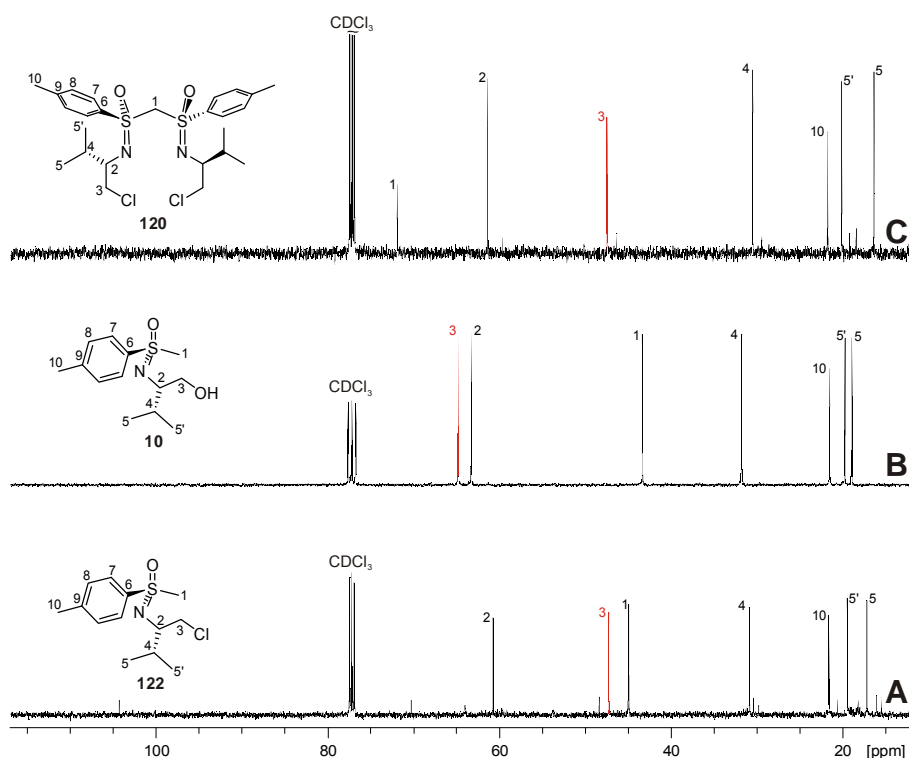
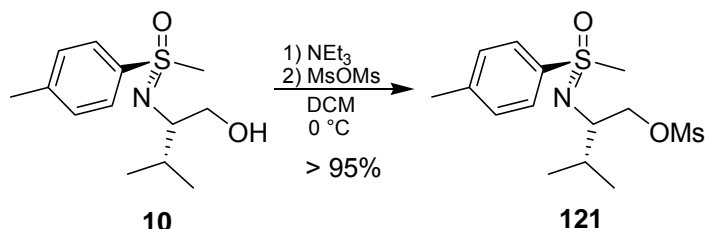


Abbildung 4.2: Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Ausschnitte zwischen 15 und 115 ppm) der Verbindungen **122**, **10** und **120** sowie Zuordnung der Signale.

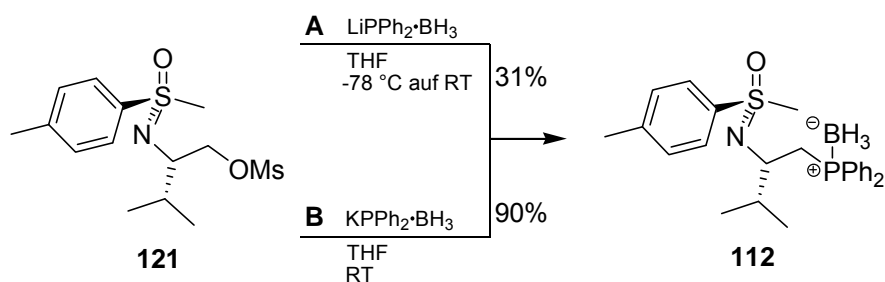
Es ist deutlich erkennbar, dass sich nahezu ausschließlich eine neue Verbindung in dieser Reaktion gebildet hatte, die nach Vergleich der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren verschieden vom eingesetzten Edukt Methylsulfoximin **10** (Spektrum B) sein musste. Prägnant ist der Unterschied der relativen chemischen Verschiebungen der C-3-Atome (jeweils rot hervorgehoben). Aufgrund des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums eines in eigenen Vorarbeiten charakterisierten chlorierten Bis(sulfoximin)s (Spektrum C)<sup>[64]</sup> konnte plausibel gemacht werden, dass es sich bei dem gebildeten Produkt ebenfalls um ein chloriertes Sulfoximin handeln musste. Die relativen chemischen Verschiebungen der C-3-Atome waren nahezu identisch. Dieser Befund konnte zudem mittels ESI-MS-Untersuchungen bestätigt werden. Somit konnte verdeutlicht werden, dass jegliches Vorliegen von Chloridionen zur Bildung des Seitenketten-chlorierten Produktes führte. In folgenden Synthesen wurde daher gänzlich auf Chloridionenquellen verzichtet. Umsetzung vom Methylsulfoximin **10** mit Triethylamin und Mesylanhydrid bei

0 °C in Methylenchlorid erbrachte nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden und lediglich wässriger Aufarbeitung das gewünschte mesylierte Methylsulfoximin **121** in Ausbeuten größer 95% (Schema 4.9). Aufgrund ausreichender Reinheit des Produktes **121** wurde es ohne weitere Aufreinigung in folgenden Reaktionen eingesetzt.



Schema 4.9: Synthese des mesylierten Methylsulfoximins **121**.

Wie in Schema 4.6 (Seite 58) ersichtlich, sollte nach Überführung der Alkoholfunktion des Methylsulfoximins **10** in eine Abgangsgruppe eine Umsetzung mit einem Phosphanierungsreagenz erfolgen, um den Liganden **112** zu synthetisieren. Man entschied sich zuerst zu einer Umsetzung des mesylierten Sulfoximins **121** mit Lithiumdiphenylphosphid-Boran-Komplex, welcher analog einem literaturbekannten Verfahren aus Triphenylphosphan-Boran-Komplex und metallischem Lithium hergestellt wurde (Weg A, Schema 4.10).<sup>[132]</sup> Das Sulfoximin **121** wurde dazu in THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und der frisch hergestellte Lithiumdiphenylphosphid-Boran-Komplex mittels einer Spritze langsam zugegeben.



Schema 4.10: Umsetzung von mesyliertem Methylsulfoximin **121** mit unterschiedlichen Diphenylphosphid-Boran-Komplexen.

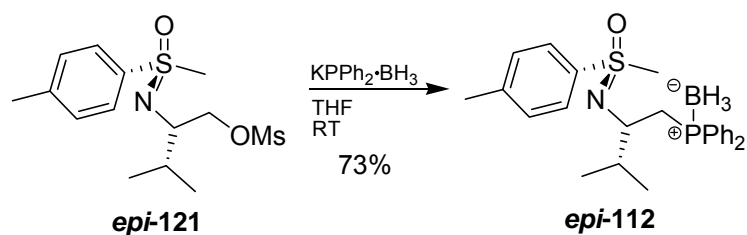
Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur und einer Gesamtreaktionszeit von 15 Stunden konnte das gewünschte phosphanylierte Sulfoximin **112** nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung mit einer Ausbeute von unbefriedigenden 31% erhalten werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Liganden **112** entsprach den Erwartungen. In einem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum erkannte man lediglich ein breites Singulett bei 14.3 ppm (referenziert gegen 85%

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), welches im erwarteten Verschiebungsbereich für Alkylphosphane lag.<sup>[92]</sup> Die Verbreiterung ist wiederum auf die direkte Nachbarschaft des Bor-Atoms zurückzuführen.

In Folgeversuchen zur Verbesserung der Ausbeute stellte sich die Herstellung des Lithiumdiphenylphosphid-Boran-Komplexes als wenig reproduzierbar heraus. Somit wurden in der Qualität dieses Phosphanierungsreagenzes als auch in dessen Reaktivität mögliche Ursachen für die erhaltene schlechte Ausbeute gesehen. Im Folgenden wurde versucht, Sulfoximin **121** mit Kaliumdiphenylphosphid-Boran-Komplex umzusetzen (Weg B, Schema 4.10). Dieser Komplex ließ sich durch Umsetzung von Diphenylphosphan-Boran-Komplex mit Kalium-*tert*-butylat sehr einfach herstellen. Nachdem man zu einer farblosen Suspension von Kalium-*tert*-butylat in THF Diphenylphosphan-Boran-Komplex gab, beobachtete man einen Farbumschlag nach gelb, der sich rasch wieder entfärbte. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur gab man das in THF gelöste mesylierte Methylsulfoximin **121** mittels einer Spritze langsam hinzu und rührte diese Reaktion für 12 Stunden.

Diese Bildungsreaktion von **112** verlief nach dünnschichtchromatographischer Kontrolle ohne erkennbare Nebenprodukte. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das Produkt mit einer Ausbeute von 90% isoliert werden. Dabei ist zu betonen, dass diese Ausbeute bezogen auf eingesetztes Methylsulfoximin **10** (also über zwei Stufen) berechnet ist, da auf eine Aufreinigung nach dem Mesylierungsschritt verzichtet wurde! Durch diese Reaktionssequenz konnte somit ein sehr effizienter Zugang zu phosphanylierten Sulfoximinen gelegt werden. Ein Grund für den erheblich besseren Reaktionsverlauf der Reaktion mit Kalium-*tert*-butylat ist wahrscheinlich im Vorliegen eines vollständig getrennten Ionenpaares des Kaliumsalzes des Phosphid-Boran-Komplexes in der THF-Lösung zu sehen. Dies sollte somit ein wesentlich nucleophileres Anion darstellen.

Die Herstellung des Liganden *epi*-**112** erfolgte nach den, ausgehend von Methylsulfoximin **10**, optimierten Reaktionsbedingungen auf analoge Weise. Verwendete man in der Mesylierungsreaktion das *S*-epimere Methylsulfoximin *epi*-**10** als Edukt konnte, nach oben beschriebenem Protokoll, das geschützte Sulfoximin *epi*-**121** erhalten werden, welches nach Umsetzung mit Kaliumdiphenylphosphid-Boran-Komplex in einer isolierten Ausbeute von 73% den gewünschten phosphanischen Liganden *epi*-**112** bildete (Schema 4.11).



Schema 4.11: Umsetzung von mesyliertem Methylsulfoximin ***epi*-121** mit Kaliumdiphenylphosphid-Boran-Komplex.

Sowohl Ligand **112** als auch ***epi*-112** wurden als kristalline, farblose Festkörper erhalten, von denen Einkristallstruktur-Analysen angefertigt werden konnten (Abbildung 4.3).

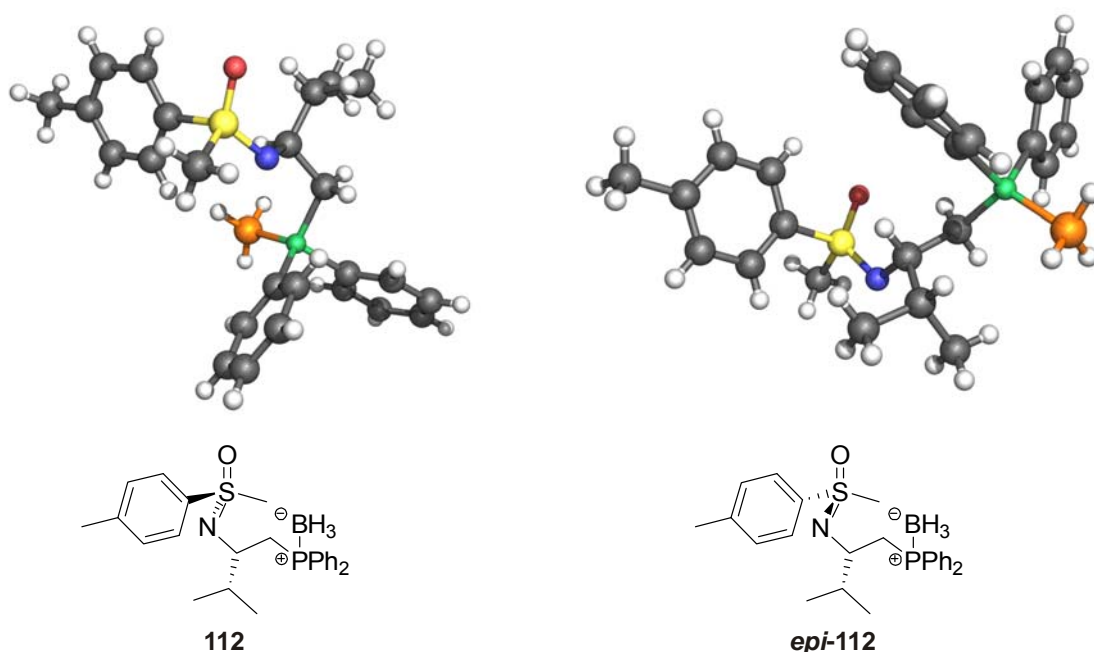
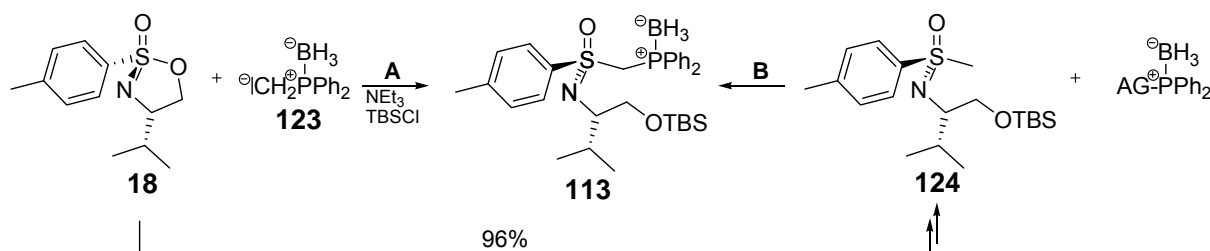


Abbildung 4.3: Kristallstrukturen und Strukturformeln der *S*-epimeren Liganden **112** und ***epi*-112**. Schwarz: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; blau: Stickstoff; gelb: Schwefel; grün: Phosphor; orange: Bor.

Die Kristallstrukturen unterscheiden sich deutlich voneinander. Dabei ist der dramatische Unterschied in den NCCP-Torsionswinkeln hervorzuheben: Im Falle von **112** beträgt dieser 76 °, für ***epi*-112** 175 °. In dieser Form sollte Ligand **112** besser zu einer Metallkoordination befähigt sein, als Ligand ***epi*-112**. Ein Rückschluss auf das Koordinationsverhalten in Lösung ist daraus aber nur schwierig abzuleiten.

#### 4.1.2.3 Synthese der Liganden **113** und *epi*-**113**

Als möglichen Zugang zum Liganden **113** bieten sich zwei unterschiedliche Synthesewege an (vergleiche Schema 4.12): Eine sehr effektive Synthese wurde in der Umsetzung von dem Sulfonylimidat **18** mit deprotoniertem Methyldiphenylphosphan-Boran-Komplex **123** gesehen (Weg A). Nach dieser Umsetzung würde eine Alkoholfunktion in der ehemaligen Aminosäure-Seitenkette gebildet werden, deren möglicherweise in Katalysen störendes acids Proton durch Silylierung des Sauerstoffs entfernt werden könnte (vergleiche Kapitel 4.1.1). Ligand **113** wäre somit durch einfache Reaktionsfolgen zu erhalten.



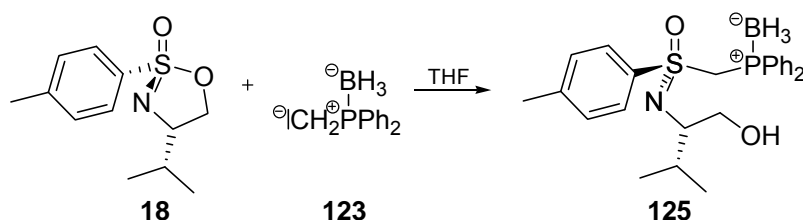
Schema 4.12: Synthesestrategien zur Herstellung des Liganden **113**.

Falls eine Öffnung des Sulfonylimidates **18** mittels **123** nicht zum Erfolg führen sollte, kann eine Alternative in der Umsetzung von deprotoniertem, OTBS-geschütztem Methylsulfoximin **124** mit einem Phosphor-Elektrophil gesehen werden (Weg B, Schema 4.12). Zum Schutz vor Oxidation könnte das Phosphor-Elektrophil bereits borangeschützt eingesetzt werden oder das Produkt in einer nachfolgenden Reaktion geschützt werden. Die zweite Route setzt die vorherige Synthese des Sulfoximins **124** voraus, welches ausgehend von dem Sulfonylimidat **18** jedoch in 96% erhalten werden kann.<sup>[141]</sup> Für den *S*-epimeren Liganden *epi*-**113** gelten analoge Syntheserouten ausgehend von *epi*-**18** oder *epi*-**124**.

Der für die Umsetzung des Sulfonylimidates **18** nach Weg A (Schema 4.12) benötigte deprotonierte Methyldiphenylphosphan-Boran-Komplex **123** wurde nach Literatur<sup>[142]</sup> hergestellt und dabei gemäß zweier unterschiedlicher, literaturbekannter Vorschriften deprotoniert.<sup>[131, 142]</sup> Unterschiede dieser Vorschriften liegen in der Verwendung des Deprotonierungsreagenzes (*n*-BuLi *versus* *s*-BuLi) und der jeweiligen Reaktionstemperaturen. Der Grad der jeweiligen Deprotonierung wurde nach Deuterierungsreaktionen <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch bestimmt bzw. an literaturbeschriebenen Umsetzungen des erhaltenen Carbanions mit Elektrophilen (beispielsweise Benzophenon) nachvollzogen. Es wurde ermittelt,

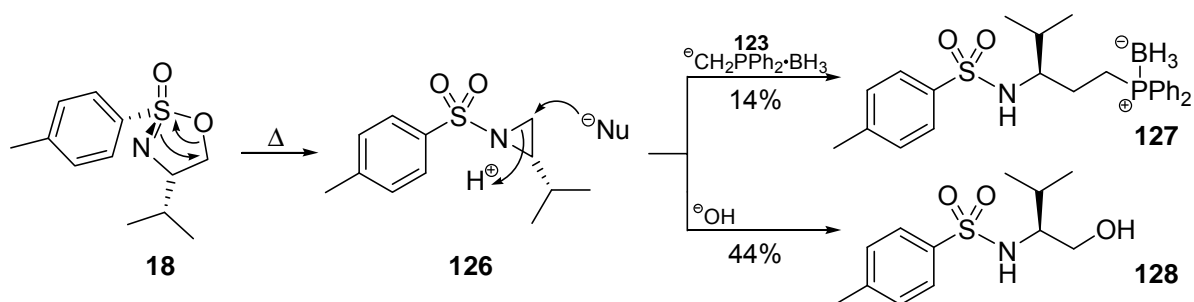
dass beide Herstellungsweisen das gewünschte Carbanion in hohen Ausbeuten bildeten und somit als äquivalent angesehen werden können.

Die viel versprechende Umsetzung des Sulfonimides **18** mit deprotoniertem Methyl-diphenylphosphan-Boran-Komplex **123** zu **125** (Schema 4.13) als Vorläufermolekül für den Liganden **113** gestaltete sich jedoch als schwierig:



Schema 4.13: Versuchte Umsetzung des Sulfonimides **18** mit deprotoniertem Methyl-diphenylphosphan-Boran-Komplex **123**.

Nach Zugabe von Sulfonimidat **18** zu frisch in THF hergestelltem Komplex **123** bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  und langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur konnte nach 12 Stunden Reaktionszeit kein Umsatz mittels  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischer Analyse ermittelt werden. Daher wurde die Reaktionstemperatur in einem neuen Experiment sequentiell erhöht. Da nach Zugabe des Sulfonimides zu **123** bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , anschließendem Erwärmen auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  nach einer Stunde und weiterem Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur für 6 Stunden ebenfalls kein Umsatz über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt werden konnte, wurde die Reaktion bis zum Rückfluss erhitzt. Nach 70 Stunden Reaktionszeit konnte dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachgewiesen werden. Nach wässriger Aufarbeitung der Reaktion und flash-säulenchromatographischer Aufreinigung wurden die Nebenprodukte **127** und **128** (Schema 4.14) mit einer Ausbeute von 14% bzw. 44% neben weiteren sehr komplexen Substanzgemischen isoliert, deren genaue Charakterisierung nicht weiter verfolgt wurde. Die Bildung der isolierten Nebenprodukte **127** und **128** kann durch die bekannte thermische Umlagerung des Sulfonimides **18** in das Aziridin **126** erklärt werden, welches durch Nucleophile geöffnet werden kann (Schema 4.14).<sup>[137]</sup>



Schema 4.14: Bildung der isolierten Nebenprodukte **127** und **128** über das Aziridin **126**.

Ist das Nucleophil der eingesetzte Komplex **123**, kommt es zu Bildung des Nebenproduktes **127**; erfolgt die Öffnung des Aziridins **126** während der Aufarbeitung durch Wasser bzw. OH<sup>-</sup>-Ionen, ist die Bildung von **128** plausibel.

Nach langsamen Verdampfen des Lösungsmittels der isolierten Fraktion von **127** bildeten sich Kristalle, die einer Einkristallstruktur-Analyse unterzogen wurden. Die erhaltene Kristallstruktur ist in Abbildung 4.4 gezeigt.

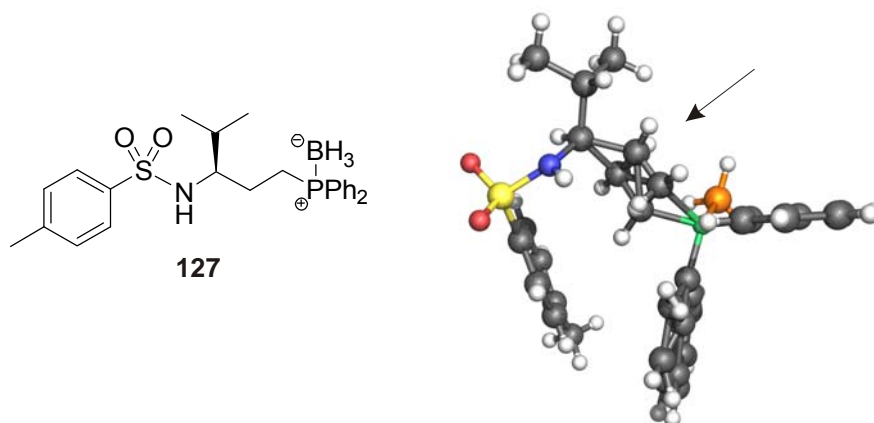


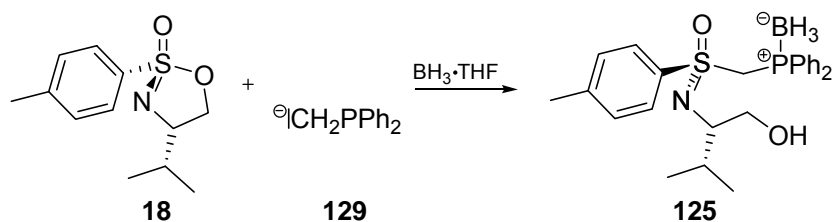
Abbildung 4.4: Strukturformel und Einkristallstruktur des Nebenproduktes **127**. Schwarz: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; blau: Stickstoff; gelb: Schwefel; grün: Phosphor; orange: Bor.

Es ist zu sehen, dass es sich um eine leicht fehlgeordnete Struktur handelt. Dennoch ist die Sulfonamid-Einheit zweifelsfrei erkennbar.

Eine Möglichkeit für das Scheitern der Reaktion zwischen dem Sulfonimidat **18** und deprotoniertem Methyldiphenylphosphan-Boran-Komplex **123** könnte ein zu geringer nucleophiler Charakter des gebildeten Carbanions sein. Möglicherweise wird dies durch dessen Ylid-Charakter hervorgerufen. Daher wurde unter sonst identischen Reaktionsbedingungen versucht, eine Umsetzung des Sulfonimidates **18** mit nicht boranisiertem, deprotoniertem



Methyldiphenylphosphan **129** zu erreichen und in einer nachgeschalteten Reaktion das Produkt zu boranieren (Schema 4.15).

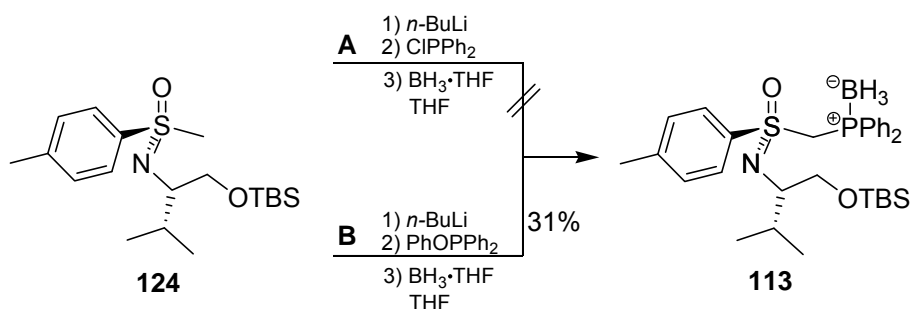


Schema 4.15: Versuchte Umsetzung des Sulfonimides **18** mit deprotoniertem Methyldiphenylphosphan **129**.

Auch in dieser Reaktion konnte sowohl dünnenschichtchromatographisch als auch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch keine Umsetzung beobachtet werden. Da in diesem Falle nicht bis zum Rückfluss erhitzt wurde, konnte nach Zugabe von Boran-THF-Komplex zu der Reaktion nach Aufarbeitung cyclisches Sulfonimidat und quantitativ boranisiertes Methyldiphenylphosphan <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Somit lag die Vermutung nahe, dass die Reaktivität des lithiierten Carbanions **129** weiterhin nicht ausreichend war. Allerdings konnte auch nach Zugabe von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-1,2-diamin (TMEDA) in der Deprotonierungsreaktion des Methyldiphenylphosphans zur Erhöhung der Nucleophilie des gebildeten Carbanions ebenfalls keine Umsetzung von **129** mit dem Sulfonimidat **18** beobachtet werden.

Eine Synthese des Liganden **113** über den in Schema 4.12 (Seite 64) verdeutlichten Weg A ist somit auszuschließen. Aus diesem Grunde wurde die Alternativroute zu **113** ausgehend von TBS-geschütztem Methylsulfoximin (Weg B, Schema 4.12, Seite 64) untersucht.

Da bekannt ist, dass man TBS-geschütztes Methylsulfoximin **124** quantitativ an der Methylgruppe mit *n*-BuLi deprotonieren kann,<sup>[59]</sup> stellte eine Umsetzung des deprotonierten Methylsulfoximins **124** mit Chlordiphenylphosphan einen naheliegenden Versuch der Darstellung des OTBS-geschützten Liganden **113** dar (Weg A, Schema 4.16). Aus den Erfahrungen der Synthese des Liganden **111a** (Kapitel 4.1.2.1) sollte dabei auf Verwendung von boranisiertem Chlordiphenylphosphan verzichtet werden.

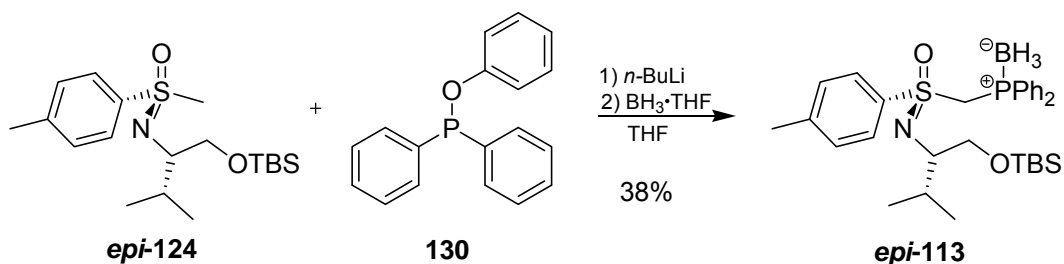


Schema 4.16: Versuch der Umsetzung von deprotoniertem Methylsulfoximin **124** mit Chlordiphenylphosphan und erfolgreiche Synthese von **113** unter Verwendung von Phenyldiphenylphosphinit.

Dazu wurde **124** in THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und mit *n*-BuLi versetzt. Nach 30 minütigem Rühren bei dieser Temperatur wurde auf 0 °C erwärmt und nach einer weiteren halben Stunde Chlordiphenylphosphan zugegeben. Mittels Dünnschichtchromatographie konnte nach zwei Stunden kein Umsatz erkannt werden, so dass die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Auch nach 16 Stunden zeigte eine dünnschichtchromatographische Kontrolle keinen Fortschritt der Reaktion; daher wurde auf eine weitere Temperaturerhöhung verzichtet. Da unter diesen Reaktionsbedingungen keine Reaktivität zu beobachten war, entschied man sich ein anderes Phosphor-Elektrophil einzusetzen. Aufgrund höherer Reaktivität gegenüber Nucleophilen verwendete man Phenyldiphenylphosphinit (Weg B, Schema 4.16) welches man nach Literatur<sup>[143]</sup> durch Reaktion von Phenol mit Chlordiphenylphosphan in Gegenwart von Triethylamin erhielt.

Unter identischen Reaktionsbedingungen wie in der Reaktion von **124** mit Chlordiphenylphosphan konnte nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur noch etwas Methylsulfoximin dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden. Da weitere Produkte entstanden, entschied man sich allerdings die Reaktion abubrechen. Nach Boranierung der Phosphanfunktionalität mit Boran-THF-Komplex bei 0 °C und wässriger Aufarbeitung wies ein <sup>1</sup>H-NMR der nicht aufgereinigten Substanz ein nahezu 1:1-Verhältnis zwischen eingesetztem Methylsulfoximin **124** und einer neuen Verbindung auf. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung des erhaltenen Rohproduktes konnte Ligand **113** in einer Ausbeute von nicht befriedigenden 31% erhalten werden. Aufgrund der Ergebnisse in katalytischen Reaktionen wurde dessen Synthese nicht weiter optimiert (siehe Kapitel 4.3.2.2).

Ausgehend von dem *S*-epimeren Methylsulfoximin *epi*-**124** konnte der Ligand *epi*-**113** auf analoge Weise, wie für Ligand **113** beschrieben, mit einer Ausbeute von 38% erhalten werden (Schema 4.17).



Schema 4.17: Synthese des Liganden **epi-113** durch Reaktion von OTBS-geschütztem Methylsulfoximin **epi-124** mit Phenyldiphenylphosphinit **130**.

Die in diesem Kapitel vorgestellten, erfolgreich synthetisierten Liganden sollten als  $P,N$ -Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetall-Katalyse eingesetzt werden. Daher ist eine Deboranierung der Phosphordonoren notwendig. Das Vorgehen dieser Deboranierungsprozedur sowie das Komplexierungsverhalten der neuen Liganden wird im Folgenden erläutert.

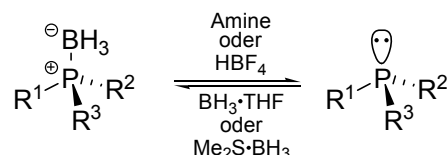
## 4.2 Koordinationsverhalten der $C_1$ -symmetrischen Liganden gegenüber Palladium

In diesem Kapitel soll anhand zweier exemplarisch ausgewählter Beispiele das Koordinationsverhalten der neuartigen  $C_1$ -symmetrischen  $P,N$ -Liganden **111**, **112** und **113** präsentiert werden. Da diese Liganden als stabile, boranierte Lagerform synthetisiert wurden, muß vor der Metall-Koordination entschützt werden. Aus diesem Grunde sollen zuerst Möglichkeiten der Deboranierung diskutiert, schließlich die durchgeführten Methode präsentiert werden um anschließend NMR-spektroskopische Untersuchungen bezüglich des Koordinationsverhaltens der Liganden gegenüber Palladium vorzustellen.

### 4.2.1 Deboranierung der Liganden

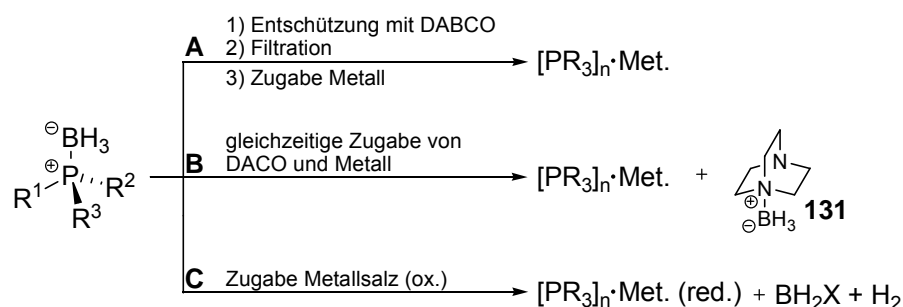
In Kapitel 4.1.1 wurde erläutert, dass aufgrund der hohen Oxidationsempfindlichkeit der Phosphordonor-Atome deren Schützung notwendig ist. Sowohl die leichte Einführung der  $\text{BH}_3$ -Schutzgruppe mit Boran-Überträgern wie  $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ - oder  $\text{Me}_2\text{-BH}_3$ -Komplexen als auch

die einfache Abspaltung durch sekundäre oder tertiäre Amine (beispielsweise Diethylamin oder Morpholin) beziehungsweise Säuren wie HBF<sub>4</sub> machen diese zu einer breit angewendeten Schutzgruppe. Die reversiblen Hin- als auch die Rückreaktionen verlaufen dabei jeweils unter Retention der Konfiguration (vergleiche Schema 4.18).<sup>[131]</sup>



Schema 4.18: Schematische Verdeutlichung der Einführung und Abspaltung einer Boran-schutzgruppe für Phosphane.

Um ausgehend von Phosphan-Boranen zu Phosphan-Metall-Komplexen zu kommen gibt es verschiedene gängige Methoden, die in Schema 4.19 zusammengestellt sind. Eine sehr einfach durchzuführende Variante der reinen Deboranierung ist die Umsetzung eines Phosphan-Borans mit einem Äquivalent DABCO.<sup>[132, 144]</sup> Die Geschwindigkeit der Deboranierung nimmt dabei unter Verwendung polarer Lösungsmittel gegenüber unpolaren stark ab, so dass diese Reaktion meist in Toluol bei 40-60 °C durchgeführt wird (Weg A, Schema 4.19). Das in der Reaktion entstehende DABCO-Boran kann durch Filtration, beispielsweise über Kieselgel, aus der Reaktion entfernt werden und das somit erhaltene Phosphan zur Metall-Koordination verwendet werden.



Schema 4.19: Möglichkeiten der Deboranierung und Metall-Komplexierung von Phosphan-Boranen.

Eine gleichzeitige Zugabe von DABCO und zu komplexierendem Metall zu einem Phosphan-Boran kann zu einer *in situ* Umkomplexierung führen (Weg B). In der erhaltenen Reaktionslösung verbleibt in diesem Falle aber das durch die Reaktion entstehende DABCO-Boran **131**. Des Weiteren kann man sich der reduktiven Eigenschaften der Boran-Schutzgruppe bedienen, um ausgehend von Phosphan-Boranen und Metallverbindungen höherer

Oxidationsstufen entsprechende Phosphan-Metallkomplexe in niedrigeren Oxidationsstufen unter Bildung von BH<sub>2</sub>X-Verbindungen herzustellen (Weg C). Dieses Vorgehen findet man häufig zur Herstellung von Palladium(0)- oder Rhodium(I)-Phosphan-Komplexen ausgehend von entsprechenden Palladium(II)- oder Rhodium(III)-Salzen.<sup>[145]</sup>

Weg A erschien für die Deboranierung der in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Liganden am geeignetsten, da auf diese Weise keinerlei Nebenprodukte, wie das entstehende DABCO-Boran **131**, in den Ligandenlösungen vorliegen sollten. Mögliche Auswirkungen von **131** oder BH<sub>2</sub>X auf Komplexierungseigenschaften oder mögliche Nebenreaktionen in Katalysen konnten nicht abgesehen werden und sollten daher im Vorhinein ausgeschlossen werden. Problematisch erschien lediglich die oftmals beschriebene Aufreinigung der Reaktionslösung über eine Kieselgel-Fritte. Diese Prozedur ist häufig mit hohen Ausbeuteverlusten verbunden.<sup>[146, 147]</sup> Da man davon ausgehen kann, dass sich die deboranierten, sulfoximinischen Liganden nicht in Wasser lösen und bekannt ist, dass man Amin-Boran-Komplexe (basierend auf Ethylamin, Diethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin und Tetrabutylammoniumcyanid) nach Deboranierungsreaktionen von Phosphanen wässrig aus der Reaktionslösung entfernen kann, sollte eine entsprechende wässrige Aufreinigung nach Deboranierungsreaktionen mit DABCO untersucht werden.<sup>[148]</sup> Die Aufarbeitung könnte zu deutlich geringeren Ausbeuteverlusten führen, als sie unter Anwendung der Filtration über Kieselgel beschrieben wurden.

Aus diesem Grund wurden die synthetisierten Liganden analog Literatur<sup>[132]</sup> in Toluol gelöst, mit DABCO versetzt und unter Schutzgas auf 40 °C bis 60 °C erwärmt bis eine dünnschichtchromatographische Kontrolle quantitative Deboranierung ergab. Danach wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum vollständig entfernt und der erhaltene Rückstand mindestens 15 Minuten im Feinvakuum getrocknet. Anschließend wurde frisch entgasstes Lösungsmittel (meist Diethylether) und entgasstes Wasser zugegeben und für 10 Minuten mit einem Magnetrührstäbchen stark durchmischt. Nach Beendigung des Mischens und Trennung der Phasen wurde zuerst die wässrige Phase mittels einer Spritze unter Ausschluss von Luftsauerstoff entnommen, bevor die organische Phase über einen hydrophoben Spritzenfilter (PTFE, 0.45 µm) abgezogen wurde. Durch zweimaliges Nachspülen des Kolbens und des Spritzenfilters mit organischem Lösungsmittel konnten die deboranierten Liganden sehr rein erhalten werden. Die Qualität dieses Vorgehens sei exemplarisch an <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Liganden **111** vor (Spektrum A, Abbildung 4.5) und nach dessen Umsetzung mit DABCO veranschaulicht (Spektrum B).

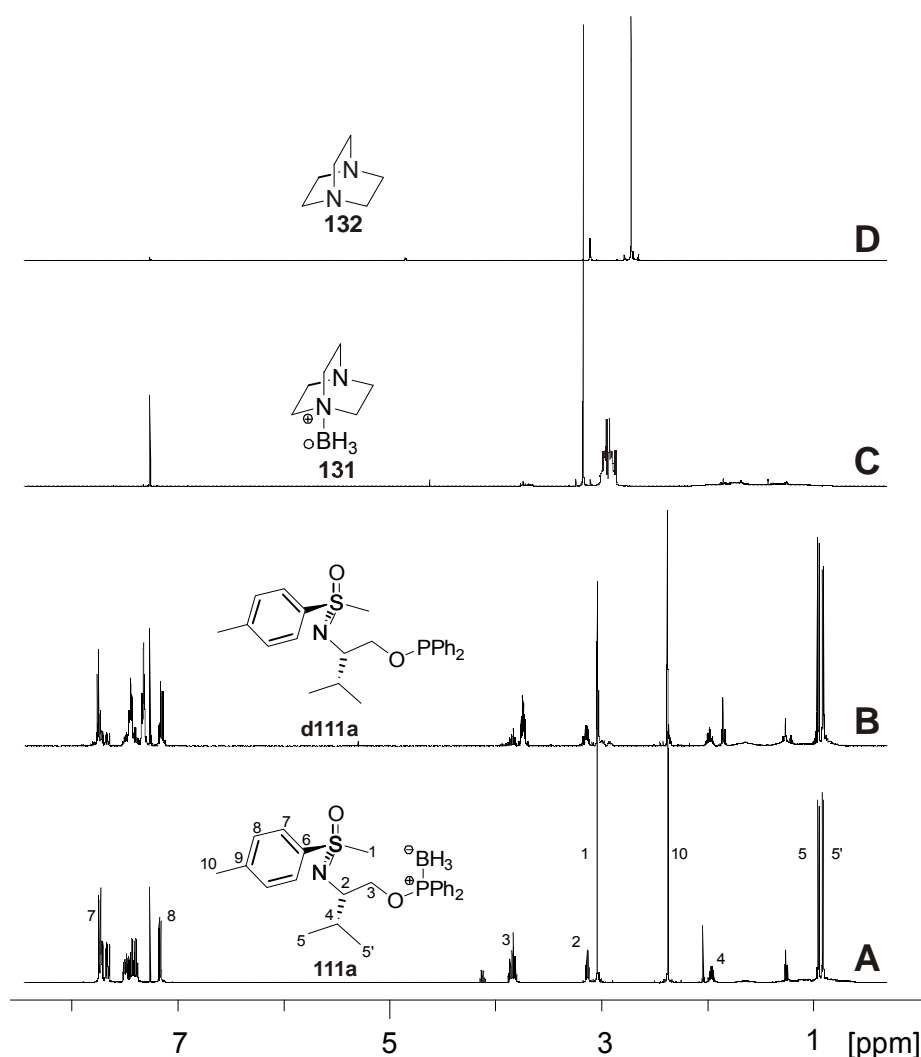


Abbildung 4.5: Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von boranisiertem Liganden **111a**, deboranisiertem Liganden **d111a**, DABCO-Boran-Komplex **131** und DABCO **132**.

Es wird deutlich, dass nach der Aufreinigung des Liganden **d111a** weder DABCO-Boran-Komplex (Spektrum C) noch DABCO **132** (Spektrum D) enthalten sind. Diese neue Deboranierungsvorschrift führt demnach zu reinen P,N-Liganden in nahezu quantitativen Ausbeuten.

#### 4.2.2 Koordinationsverhalten von **d111a** und **d112** gegenüber Palladium

Palladium stellt ein in der homogenen Katalyse sehr breit anwendbares Metall dar, welches zudem sehr häufig in Verbindung mit P,N-Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetall-

Katalyse verwendet wird.<sup>[149-151]</sup> Ein oftmals eingesetzter Ausgangskomplex zur Generierung von katalytisch aktiven Palladium-Komplexen ist Allylpalladiumchlorid-Dimer. Diese, auch in Lösung vorliegende, dimere Struktur wird durch Komplexliganden aufgebrochen. Die Liganden besetzen die freiwerdenden Koordinationsstellen am Palladium. Das Allylfragment am Palladium kann gegen andere Allylsysteme substituiert werden, welche somit als Substrate für Palladium-katalysierte Substitutionsreaktionen aktiviert werden können.

Hinreichend dokumentiert ist, dass Allylpalladium-Ligand-Komplexe meist sehr komplizierte sowohl  $^1\text{H}$ - als auch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ergeben, was unter anderem in schnellen Rotations- und Isomerisierungsvorgängen der Systeme begründet liegt.<sup>[82-84]</sup> Für die vorliegende Arbeit war interessant, mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zu überprüfen, ob die neuartigen Liganden den erwarteten Komplexeigenschaften verwandter, bidentater  $P,N$ -Liganden entsprechen würden. Aus diesem Grund wurde Ligand **d111a**, gelöst in  $\text{CDCl}_3$ , in einem NMR-Röhrchen schrittweise mit Allylpalladiumchlorid-Dimer versetzt und die Komplexbildung mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Es wurde jeweils nach Zugabe des Komplexes fünf Minuten gewartet, bevor ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen wurde. Die erhaltenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind in Abbildung 4.6 gezeigt.

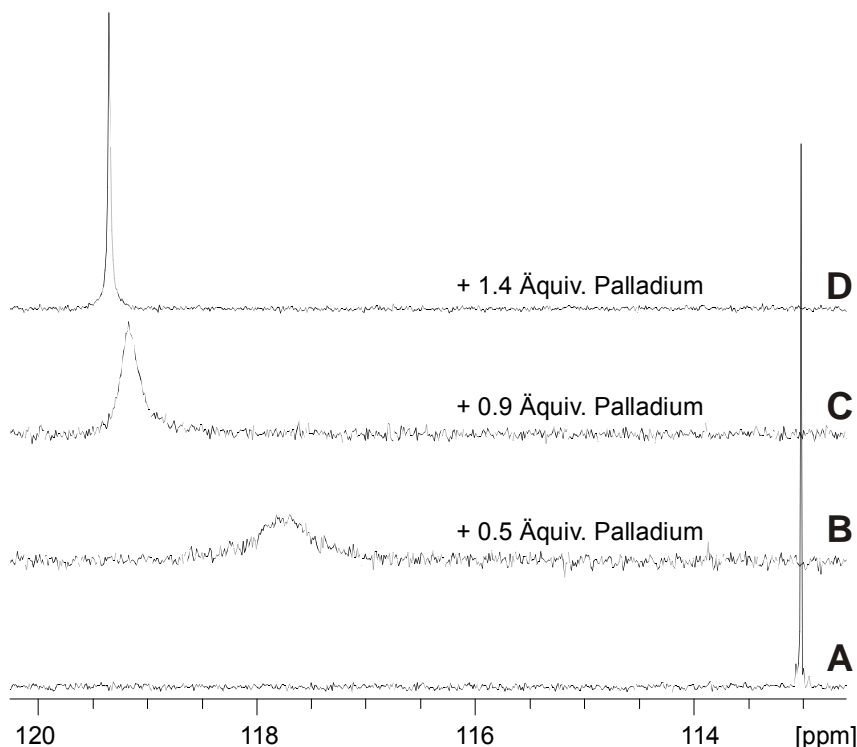
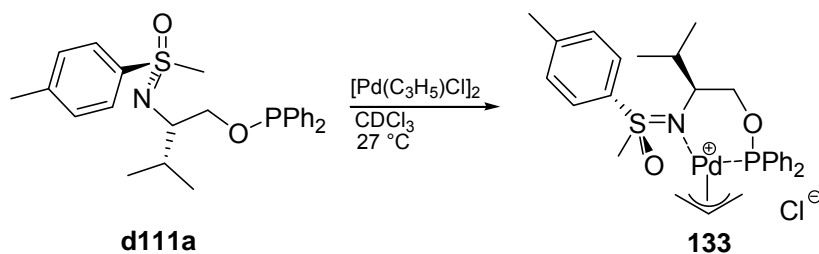


Abbildung 4.6: Erhaltene  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren nach schrittweiser Zugabe von Allylpalladiumchlorid-Dimer (Spektren B - D) zu einer Lösung des Liganden **d111a** (Spektrum A) in  $\text{CDCl}_3$ .

Das scharfe Signal des deboranierten Liganden **d111a** (Spektrum A) liegt mit 113 ppm (referenziert gegen 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) im erwarteten Verschiebungsbereich für deboranierte phosphinitische Liganden.<sup>[152]</sup> Komplexiert der Ligand nun ein Palladiumatom, sollte es zu einer Tieffeldverschiebung dieses Signals kommen.<sup>[153]</sup> Wie vorhergesagt kommt es nach Zugabe von 0.25 Äquivalenten Palladium-Komplex (0.5 Äquivalente Palladium berechnet auf vorausgesetzte bidentate Koordination) zu einer deutlichen Verschiebung des Signals zu tiefem Feld, verbunden mit einer drastischen Verbreiterung des Signals (Spektrum B). Ein Signal des Edukt-Liganden konnte nicht mehr detektiert werden. Die Verbreiterung könnte auf einen dynamischen Koordinationsprozess hindeuten, in welchem freier Ligand neben Ligand-Allyl-Palladium-Komplex vorliegt und somit ein gemitteltes Signal erhalten wird. Nach Zugabe von insgesamt 0.45 Äquivalenten Palladium-Komplex ist ein deutlich schärfer werdendes Signal zu erkennen (Spektrum C), welches aber aufgrund von noch überschüssig enthaltenem Liganden leicht verbreitert ist. Dies deutet allerdings bereits auf die Bildung eines stabilen 1:1-(Palladium:Ligand)-Komplexes hin. Zugabe von weiterem Palladium-Komplex (1.4 Äquivalente Palladium insgesamt) führt zu einem sehr scharfen Signal bei 119.5 ppm (Spektrum D). Leider konnten von diesem Komplex keine <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N-HMBC-NMR-Korrelationsspektren erhalten und somit keine eindeutige Aussage über eine Beteiligung des Stickstoffatoms an einer Koordination des Palladiums getroffen werden. Die Verschiebungsdifferenz von etwa 6 ppm ausgehend vom Signal des freien Liganden **d111a** verbunden mit der Tatsache, dass keine weiteren <sup>31</sup>P-NMR-Signale erkannt wurden, sind allerdings deutliche Hinweise darauf, dass sich ein einziges Isomer eines stabilen Palladium-Ligand-Komplexes (**133**, Schema 4.20) gebildet hat, in dem das Palladium in einer bidentaten Weise koordiniert wird.<sup>[154]</sup>



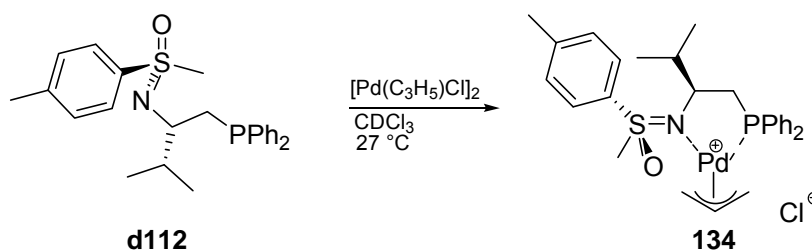
Schema 4.20: Darstellung des Palladium-Komplexes **133** ausgehend vom phosphinitischen Liganden **d111a**.



Hervorzuheben ist, dass die Koordination des Metalls sehr schnell abläuft. Daher sollte für spätere Katalysen kein langes Rühren der Ligandenlösung mit dem Allylpalladiumchlorid-Dimer zur Komplexbildung notwendig sein.

Nach diesem Ergebnis kann begründet davon ausgegangen werden, dass der ebenfalls phosphinitische *S-tert*-Butyl-substituierte Ligand **111b** ähnliche Koordinationseigenschaften aufweisen sollte. Aufgrund der in Kapitel 4.1.2.1 geschilderten Probleme der Handhabung und Lagerung dieses Liganden wurde jedoch keine analoge NMR-Untersuchung mit diesem durchgeführt.

Versetzte man den phosphanischen Ligand **d112** auf analoge Weise mit Allylpalladiumchlorid-Dimer (Schema 4.21) konnten <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch ähnliche Beobachtungen, wie bei der Komplexierungsprozedur mit **d111a** beschrieben, gemacht werden.



Schema 4.21: Darstellung des Palladium-Komplexes **134** ausgehend vom phosphinitischen Liganden **d112**.

Ausgehend von einem scharfen Singulett des freien Phosphans **d112** (Spektrum A, Abbildung 4.7, Struktur siehe Schema 4.21) bei einer chemischen Verschiebung von -20.8 ppm (kalibriert gegen 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) konnte wiederum nach Zugabe von 0.25 Äquivalenten Palladium-Komplex (0.5 Äquivalente Palladium bezogen auf eine erwartete *P,N*-Chelatisierung) ein Tieffeldshift in Kombination mit einer Verbreiterung des Signals beobachtet werden (Spektrum B). Das Signal des Edukt-Liganden verschwand vollständig. Nach Zugabe von insgesamt einem Äquivalent Palladium-Komplex erhielt man ein schärferes Signal bei einer chemischen Verschiebung von 16.4 ppm. Sowohl das Signal des Eduktes, als auch das des Produktkomplexes liegen im erwarteten Bereich.<sup>[92]</sup>

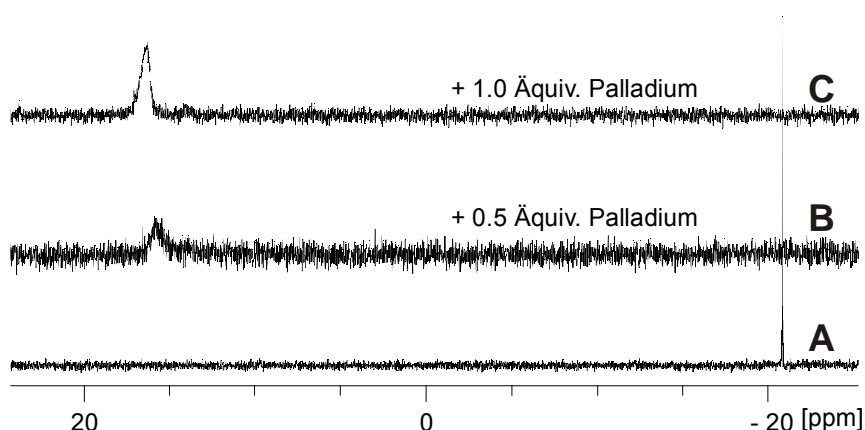


Abbildung 4.7: <sup>31</sup>P-NMR-Spektren nach schrittweiser Zugabe von Allylpalladiumchlorid-Dimer (Spektren C und D) zu einer Lösung des Liganden **d112** (Spektrum A) in CDCl<sub>3</sub>.

Die noch vorhandene Verbreiterung des Signals lässt allerdings vermuten, dass sich in diesem Fall zwei Konformere gebildet haben, welche sich in der relativen Anordnung des Allylpalladium-Fragmentes zum unsymmetrischen Liganden unterscheiden. Diese könnten aufgrund sehr ähnlicher Verschiebungswerte der einzelnen Konformere als ein breites Signal erscheinen.<sup>[155]</sup> Aufgrund der gegebenen Literaturlage mit vergleichbaren Systemen ist auch hier von einer bidentaten Koordination des Palladiums durch den Liganden **d112** (vergleiche Struktur **134**, Schema 4.21) auszugehen.<sup>[92]</sup>

Durch diese Ergebnisse und gestützt durch Untersuchungen an vergleichbaren, literaturbekannten sulfoximinischen P,N-Liganden kann man annehmen, dass die phosphanischen Liganden **d113** und *epi*-**d113** (Schema 4.1, Seite 52) Palladium ebenfalls in einer bidentaten Weise koordinieren.<sup>[113]</sup>

### 4.3 Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der C<sub>1</sub>-symmetrischen Liganden in der Palladium-katalysierten Allylübertragung

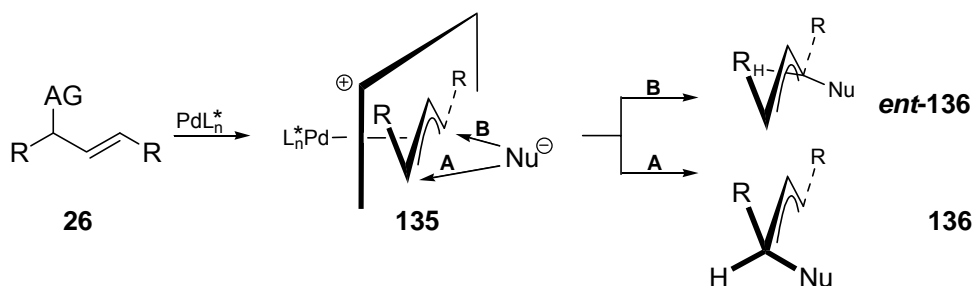
Die in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Liganden sollten in asymmetrischen Übergangsmetall-Katalysen eingesetzt und somit auf ihr Potential im Hinblick auf katalytische Aktivität und induzierte Enantioselektivität getestet werden. Die entwickelten P,N-Liganden sollten dabei mittels einer einfach durchzuführenden, bekannten Reaktion getestet werden, um schnell zu gut auszuwertenden Ergebnissen zu gelangen. Hierfür wählte man die Palladium-katalysierte asymmetrische allylische Alkylierung (AAA-Reaktion) als Testreaktion aus, da sie sowohl

mechanistisch sehr gut verstanden als auch experimentell einfach durchzuführen ist.<sup>[156]</sup> Man entschied sich daher für die AAA-Reaktionen zwischen 1,3-disubstituierten-2-propenylacetaten und Malonsäuredimethylester.

Im Folgenden werden Grundlagen dieser Reaktion erläutert, die Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse dargestellt und schließlich die erhaltenen Katalyse-Ergebnisse präsentiert und diskutiert.

### 4.3.1 Palladium-katalysierte allylische Alkylierungs-Reaktion

In der Palladium-katalysierten allylischen Substitution wird eine racemisch vorliegende, chirale Allylverbindung (**26**, Schema 4.22) unter Abspaltung eines Nucleofugs in einen allylischen- $\eta^3$ -Palladium-Komplex (**135**) überführt, der von einem Nucleophil in einem S<sub>N</sub>2'-artigen Reaktionsschritt angegriffen werden kann.<sup>[157]</sup> Die Allylsysteme sind meist substituierte Allylchloride, -acetate oder -carbonate. Als Nucleophile können eine Vielzahl verschiedener H-, O-, N-, S-, P- oder C-Nucleophile eingesetzt werden.<sup>[158]</sup>

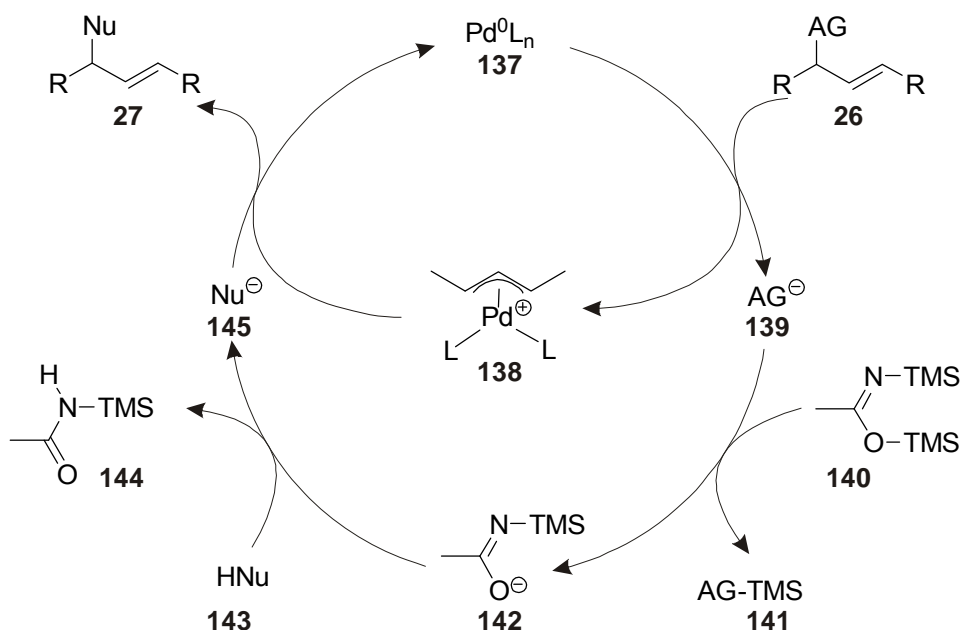


Schema 4.22: Asymmetrische Palladium-katalysierte Substitution.<sup>[76]</sup>

Die Enantioselektivität in dieser Reaktion, die zu den enantiomeren Produkten **136** und **ent-136** führt, ist zum einen davon abhängig, wie unterschiedlich die konkurrierenden Angriffsmodi A und B (Schema 4.22) durch den Liganden werden.<sup>[156, 159-161]</sup> Weiterhin ist es wichtig, ob der Ligand durch sein chirales Rückgrat eine Vorzugskonformation des Allylteils induzieren kann (hier ist lediglich eine „W“-Konformation dargestellt, vergleiche zudem Kapitel 3.1.2).

Falls C-Nucleophile in der Reaktion eingesetzt werden, verwendet man oft Malonsäureester. Die Freisetzung des Nucleophils kann dabei auf verschiedene Arten erfolgen: Häufig werden stöchiometrische Mengen des Nucleophils durch Deprotonierung von Malonsäureestern bereitgestellt.<sup>[76]</sup> Allerdings muss man bei dieser Methode auf koordinierende Lösungsmittel wie THF oder DMF zurückgreifen, da die metallierten Malon-

säureester nur schwer löslich sind. Dieses Problem kann man durch die von *Trost et al.* entwickelte BSA-Methode umgehen.<sup>[162, 163]</sup> Im Katalysemechanismus (Schema 4.23) wird deutlich, dass immer nur eine geringe Menge des Nucleophils freigesetzt wird. Zuerst überführt eine Palladium(0)-Spezies (**137**), die entweder bereits in dieser Oxidationsstufe eingesetzt oder *in situ* gebildet wird, das allylische Edukt **26** in einen kationischen Palladium(II)- $\eta^3$ -Komplex **138** unter Abspaltung der Abgangsgruppe **139**. Diese reagiert mit Bis-*N,O*-trimethylsilylacetamid (BSA, **140**) in einer Silylierungsreaktion zu **141** ab.

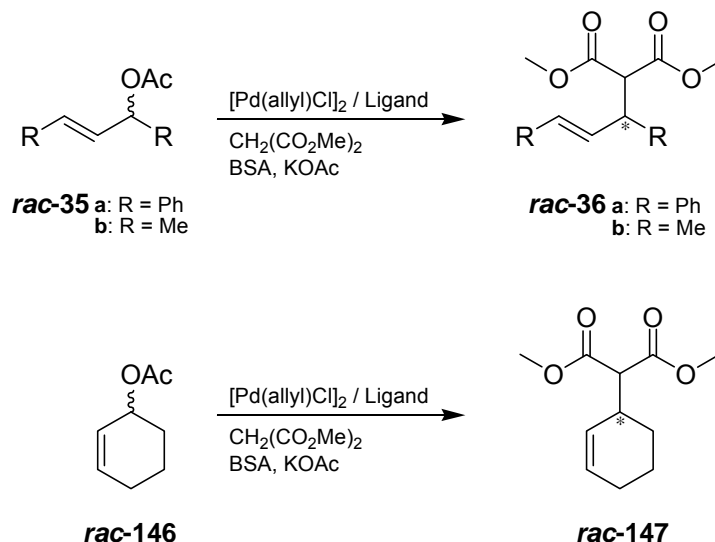


Schema 4.23: Mechanismus der allylischen Substitution (BSA-Methode).

Durch diese Reaktion entsteht die eigentliche Base **142**, die nun das eingesetzte Nucleophil HNu **143** deprotoniert und selbst als nicht weiter reaktive Spezies **144** in der Reaktion verbleibt. Das somit freigesetzte Nucleophil Nu<sup>-</sup> **145** greift nun im Geschwindigkeitsbestimmenden Schritt den kationischen Allyl-Palladium-Komplex **138** an. Nach reduktiver Eliminierung wird das Katalyseprodukt **27** erhalten. Der regenerierte Palladium(0)-Komplex steht somit für weitere Katalysezyklen zur Verfügung.

Vorteil dieser Methode ist also, dass durch Silylierung der Abgangsgruppe keine Wechselwirkung mit dem Allylkomplex entsteht. Dadurch wird die Bildung stark polarer Verbindungen vermieden und eine Reaktionsführung ist auch in nicht koordinierenden Lösungsmitteln, wie Dichlormethan, möglich.

In dieser Arbeit wurden zuerst alle neuen Liganden in der Palladium-katalysierten Addition von Malonsäuredimethylester an 1,3-Diphenylpropenylacetat **rac-35a** auf ihre Enantioselektivität und Reaktivität hin untersucht (Schema 4.24).<sup>[164]</sup> Bei sehr guten Enantiomerenüberschüssen wurden diese zusätzlich in der Reaktion von 1,3-Dimethylpropenylacetat **rac-35b** und Cyclohexenylacetat **rac-146** (Herstellung analog literaturbekannten Verfahren<sup>[165-167]</sup>) mit Malonsäuredimethylester getestet. Die erhaltenen Produkte wurden mittels Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt.



Schema 4.24: Palladium-katalysierte allyliche Substitutionen: Testsysteme für neue Liganden (KOAc = Kaliumacetat).

#### 4.3.1.1 Bestimmung des Enantiomerenüberschusses

Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses im Katalyseprodukt **36a** wurde analog einer von *Holbach*<sup>[168]</sup> verbesserten Methode nach *Sprinz*<sup>[155]</sup> durchgeführt. *Holbach* versetzte racemisch vorliegendes **rac-36a** (Abbildung 4.8, Spektrum A) mit steigenden Mengen Tris[3-(heptafluoropropylhydroxymethylen)-d-camphorato]europium(III) (Eu(hfc)<sub>3</sub>) als chiralem Shift-Reagenz und untersuchte die Mischungen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (Spektren B - D). Er konnte zeigen, dass mit 20 Mol% Eu(hfc)<sub>3</sub> sowohl die Protonen der Methylgruppe als auch die der *ortho*-Phenylprotonen basisliniengetrennte Signale ergaben und somit durch Integration dieser Signale der Enantiomerenüberschuss des Katalyseproduktes bestimmt werden konnte. Analog Arbeiten von *Helmchen* et al. führte er eine Katalyse mit einem literaturbekannten Phosphinooxazolin-Liganden als Palladium-Ligand durch, der mit einem Enantiomerenüberschuss > 98% das *S*-konfigurierte Produkt **36a** lieferte (ermittelt durch

Vergleich des Drehwertes mit Literaturdaten<sup>[169]</sup>). Nach Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des racemischen (Spektrum A) und enantiomerenangereicherten Produktes (Spektrum E) konnte er zudem zeigen, dass auch die absolute Konfiguration des Produktes auf diese Weise ermittelt werden kann. Die Signale des im Überschuss gebildeten S-Enantiomers sind rot gekennzeichnet.

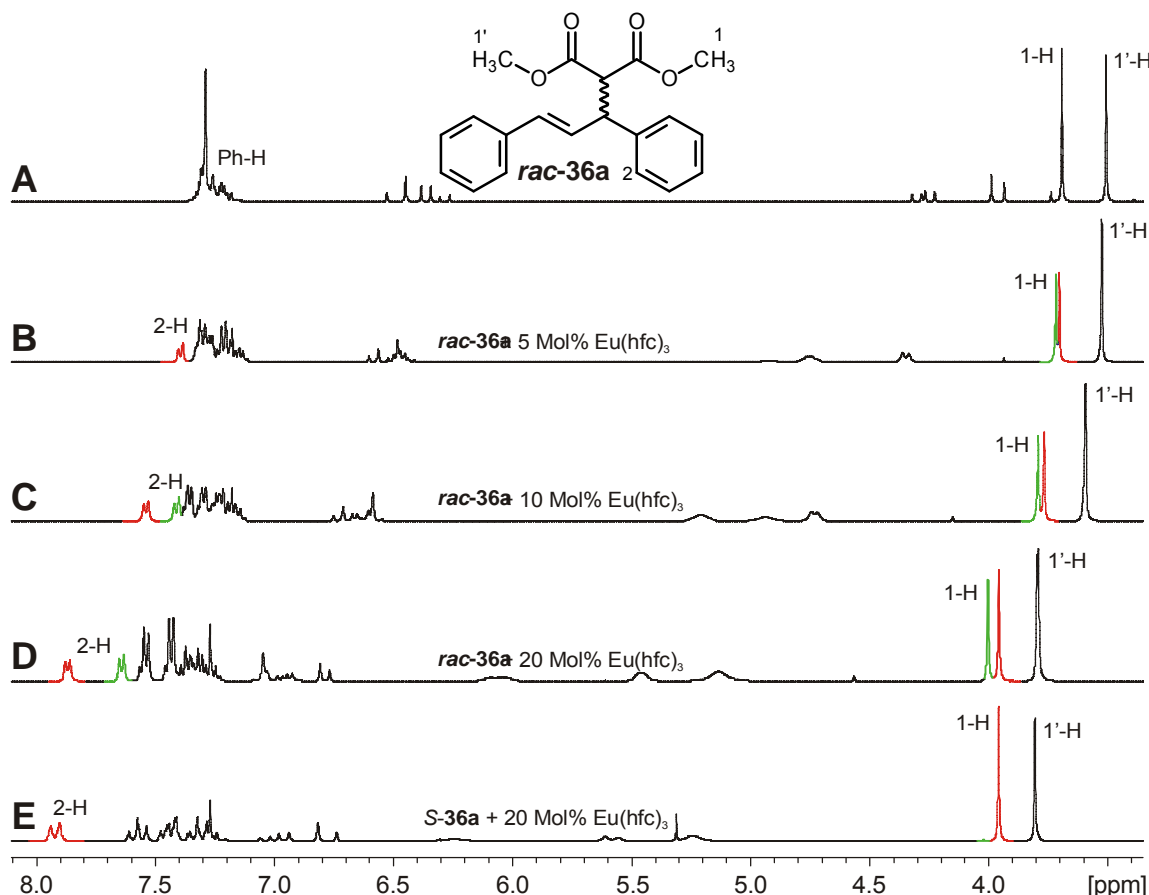


Abbildung 4.8: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von racemischen **36a** (Spektrum A), versetzt mit den jeweils angegebenen Mengen  $\text{Eu(hfc)}_3$  als Shift-Reagenz (Spektren B – D) und enantiomerenangereichertes **S-36a** (Spektrum E) nach Holbach.<sup>[168]</sup>

Analog obigem Vorgehen wurde in der vorliegenden Arbeit das Katalyseprodukt **36a** mit 20 Mol%  $\text{Eu(hfc)}_3$  versetzt und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Als gängige Analysemethoden der Enantiomerenüberschüsse der Katalyseprodukte **36b** und **147** findet man häufig chirale HPLC- oder GC-Analysen (siehe im Falle von **36b** Literatur<sup>[170-172]</sup> und für **147** Literatur<sup>[173-177]</sup>). Da weder entsprechende HPLC- noch GC-Säulen zur Verfügung standen, wurden diese Produkte ebenfalls nach Zugabe von  $\text{Eu(hfc)}_3$  <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Zwar ist dies auch eine literaturbekannte

Möglichkeit, allerdings werden für diese zum Teil nur vage Angaben über zugesetzte Mengen chiralen Shift-Reagenzes angegeben. Sie betragen bis zu 0.8 Äquivalenten Eu(hfc)<sub>3</sub>.<sup>[178-180]</sup> Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit das jeweils racemische Produkt mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] als achiralem Katalysator hergestellt und die aufgereinigten Produkte schrittweise mit 5 Mol% chiralem Europium-Komplex versetzt. In Abbildung 4.9 sind die erhaltenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Untersuchungen ausgehend von **rac-36b** zu sehen. Aufgrund der bekannten  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ -Umlagerungsmöglichkeit bei dieser Katalyse ist das Z-doppelbindungsisomere Produkt als Nebenprodukt der Katalyse mit einem Anteil von 7% zu erkennen.<sup>[86, 181]</sup>

Bereits nach Zugabe von 5 Mol% Eu(hfc)<sub>3</sub> (Spektrum B) zu **36b** (Spektrum A) kann eine Aufspaltung der Signale der Protonen der Methylgruppen 1 und 2 erkannt werden. Doch erst nach Zugabe von insgesamt 10 Mol% Eu(hfc)<sub>3</sub> konnten diese ausreichend basisliniengetreunt erhalten werden (Spektrum C).

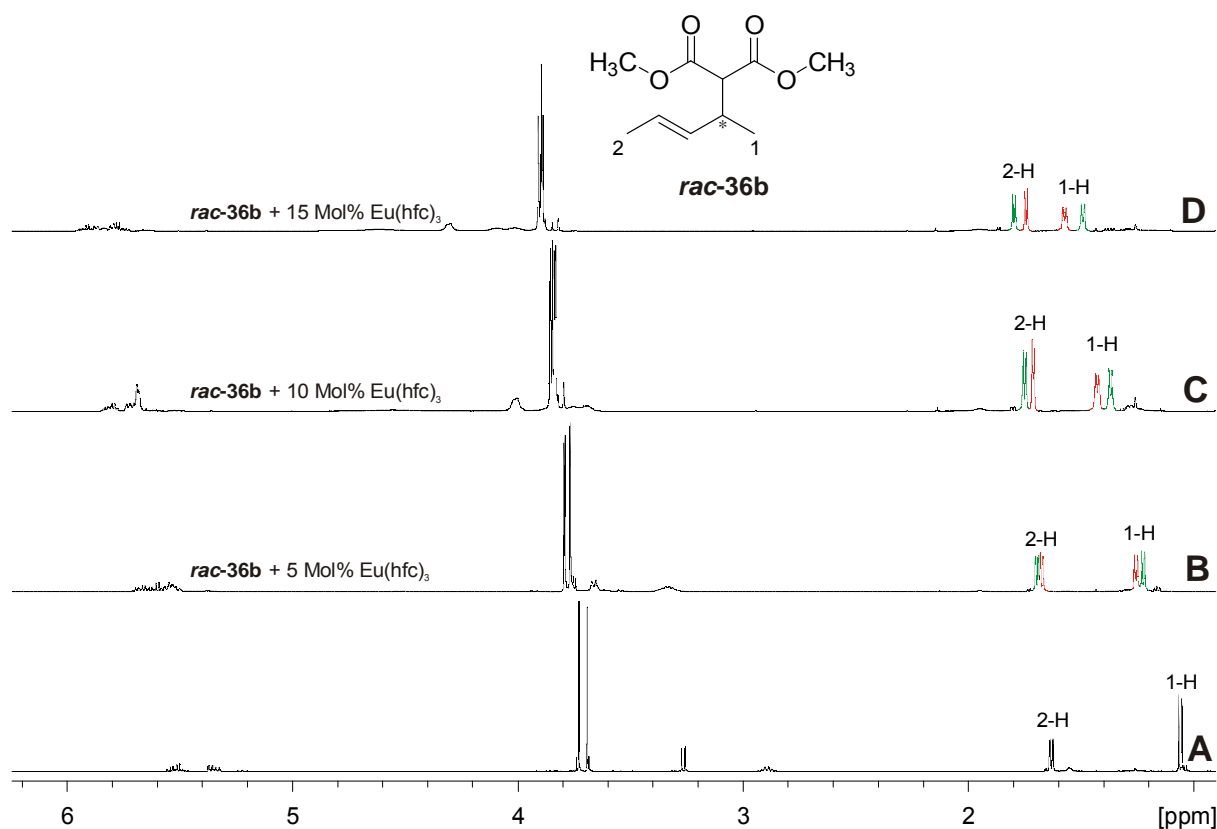


Abbildung 4.9: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **rac-36b** (Spektrum A), versetzt mit den jeweils angegebenen Mengen Eu(hfc)<sub>3</sub> als Shift-Reagenz (Spektren B – D).

Eine weitere Zugabe von chiralem Shift-Reagenz zu insgesamt 15 Mol% brachte keine weitere Verbesserung (Spektrum D). Eine Zuordnung der Protonensignale zu den entsprechend enantiomeren Verbindungen konnte nach erfolgreicher asymmetrischer Katalyse unter Verwendung des Liganden **112** durchgeführt werden (vergleiche Tabelle 4.1, Kapitel 4.3.2.2). Nach Bestimmung des Drehwertes des Produktes dieser Katalyse und dessen Vergleich mit Literaturwerten<sup>[182]</sup> konnten die grün markierten Signale dem *R*-konfigurierten Produkt zugeordnet werden.

Analog wurde das Katalyseprodukt **rac-147** (Spektrum A, Abbildung 4.10) untersucht. Nach Zusetzen von 5 Mol% des chiralen Europium-Komplexes (Spektrum B) sieht man den erwarteten Tieffeldshift der Protonensignale der Doppelbindungsprotonen 1 und 2.

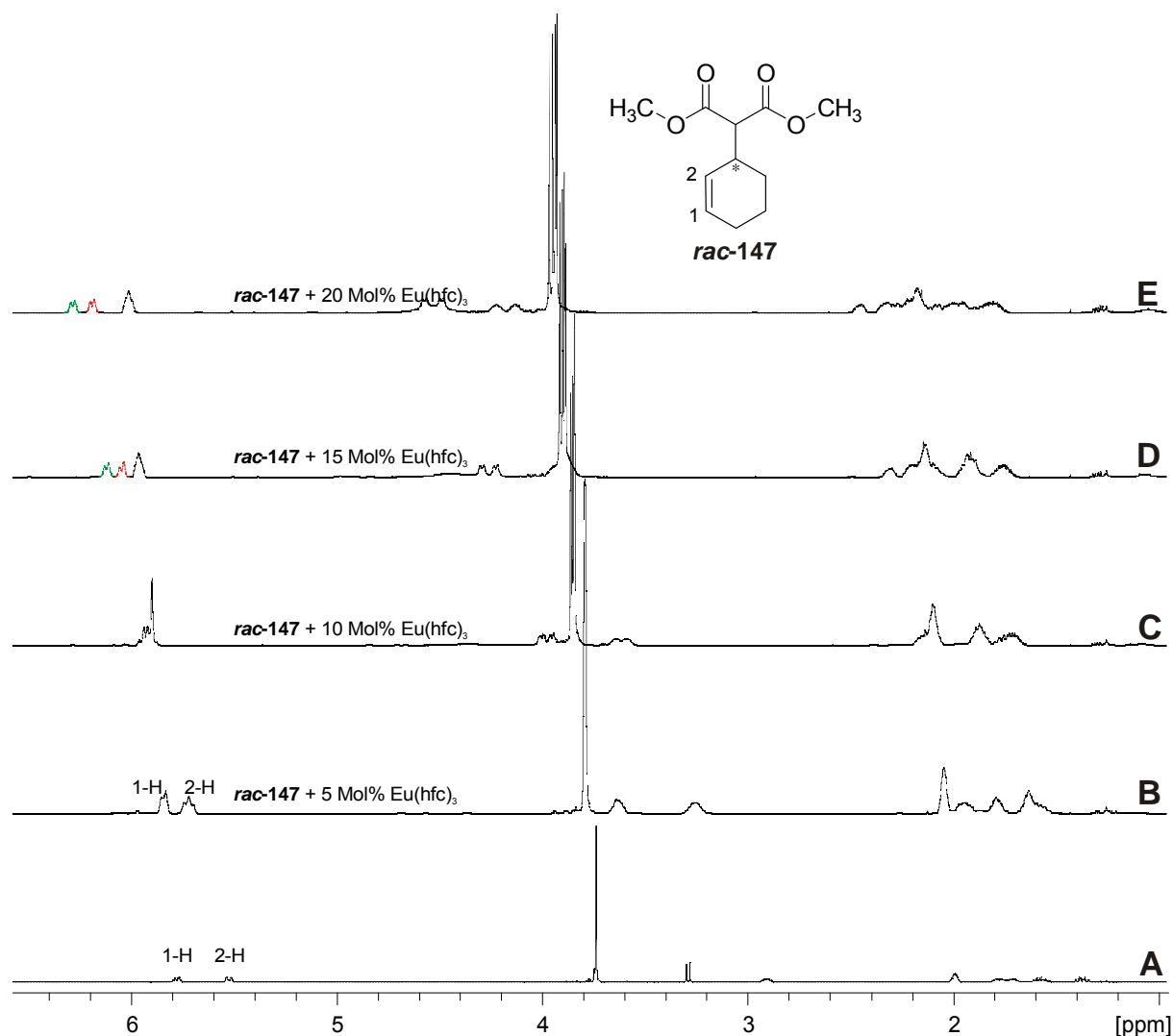


Abbildung 4.10: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **rac-146** (Spektrum A), versetzt mit den jeweils angegebenen Mengen  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$  als Shift-Reagenz (Spektren B – E).



Nach Zugabe von 10 Mol% Eu(hfc)<sub>3</sub> kommt es allerdings zu einer Überlagerung der Signale, so dass ab diesem Zeitpunkt eine eindeutige Zuordnung nicht mehr möglich ist (Spektrum C). Ab zugesetzten 15 Mol% Eu(hfc)<sub>3</sub> erhält man basisliniengetrennte Signale, welche die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses ermöglichen (Spektrum D). Wiederum nach Bestimmung des Drehwertes und dessen Vergleich mit Literaturwerten<sup>[183]</sup> eines Katalyseproduktes, welches unter Verwendung des chiralen Liganden **d112** erhalten wurde, konnten die rot hervorgehobenen Protonensignale mit dem *S*-konfigurierten Enantiomer korreliert werden (vergleiche Tabelle 4.1, Kapitel 4.3.2.2). Zugabe von insgesamt 20 Mol% des teuren Shift-Reagenzes Eu(hfc)<sub>3</sub> sind für die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses nicht notwendig. Die Aufspaltung der Signale ist nur minimal besser (Spektrum E).

## 4.3.2 Katalysen mit den neuen C<sub>1</sub>-symmetrischen Liganden

### 4.3.2.1 Kontrollversuche und allgemeine Durchführung

Vor Verwendung der neuen sulfoximinischen *P,N*-Liganden in der allylischen Substitutions-Reaktion wurden mehrere Kontrollversuche durchgeführt:

Auch bei höheren Temperaturen und langen Reaktionszeiten findet ohne Zugabe eines Liganden allein mit Allylpalladiumchlorid-Dimer keine Alkylierungsreaktion zwischen **rac-35a** und Malonsäuredimethylester in Methylenchlorid, THF oder Toluol statt, so dass eine Hintergrundreaktion von nicht komplexiertem Palladium ausgeschlossen werden kann. Da DABCO als Stickstoffdonor Palladium ligandieren kann und somit in der Lage ist als racemischer Ligand allylische Substitutionsreaktionen zu katalysieren, wurde dessen katalytische Eigenschaft unter den eingestellten Reaktionsbedingungen untersucht. Dies war notwendig, da alle Liganden vor dem Einsatz in katalytischen Reaktionen mit DABCO deboraniert wurden. Es wurde eine vergleichbar langsame Reaktion beobachtet. Nach einer Reaktionszeit von 141 Stunden bei Raumtemperatur konnten 93% eingesetztes Edukt **rac-35a** reisoliert werden (Methylenchlorid als Lösungsmittel). Aufgrund der reduktiven Eigenschaft der Boran-Schutzgruppe könnte DABCO-Boran-Komplex Palladium(II) zu katalytisch aktivem Palladium(0) reduzieren.<sup>[148]</sup> Da nach der Aufarbeitung im Anschluß zur Deboranierungsprozedur kein DABCO in den Ligand-Lösungen enthalten sein sollte (siehe Kapitel 4.2.1), wird diese racemische Hintergrundreaktion bei schnellen Reaktionsverläufen lediglich einen sehr geringen Einfluss auf den erhaltenen Enantiomerenüberschuss haben.

Schließlich wurde die katalytische Aktivität der Palladium-Komplexe der neuartigen, sulfoximinischen *P,N*-Liganden in der allylischen Substitutions-Reaktion untersucht. Die Palladium-Komplexe wurden dabei *in situ* durch 30 minütiges Rühren von Allylpalladium-chlorid-Dimer und den entsprechenden Liganden bei einem Ligand-Palladium-Verhältnis von 1:1 hergestellt. Den in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Ergebnissen folgend wurde diese Zeit zur quantitativen Bildung der Komplexe als ausreichend erachtet. Nach dieser Zeit wurde das im entsprechenden Lösungsmittel gelöste Propenylderivat (***rac*-35a, b** oder ***rac*-146**), gefolgt von Dimethylmalonat, BSA und KOAc nach der von *Trost* et. al. beschriebenen Methode zugegeben<sup>[162, 163]</sup> und die homogenen Lösungen auf die jeweils angegebene Temperatur gebracht. Da Methylenchlorid in vielen dokumentierten Fällen für diese Reaktion das beste Lösungsmittel ist, wurden die Katalysen in diesem durchgeführt. Bei sehr guten katalytischen Ergebnissen wurde das Lösungsmittel zudem zu Toluol oder THF variiert. Unter Verwendung aller Liganden konnten die entsprechenden Substitutionsprodukte ***rac*-36a, b** bzw. ***rac*-147** isoliert werden.

Im Folgenden werden zuerst die Ergebnisse der katalytischen Reaktionen vorgestellt, danach die Ergebnisse diskutiert und mögliche Übergangszustände präsentiert.

#### 4.3.2.2 Katalyse-Ergebnisse unter Verwendung der neuen sulfoximinischen *P,N*-Liganden

Tabelle 4.1 stellt die relevanten Ergebnisse zusammen. Zuerst untersuchte man die phosphinitischen Liganden **d111a, b**, sowie die phosphanischen Liganden **d112** und ***epi*-d112**, in denen das chirale Schwefelzentrum nicht Bestandteil des Chelatringes ist (Typ 3-Komplexe, Kapitel 3.2.1, Seite 26).

Unter Verwendung des phosphinitischen Liganden **d111a** konnte das *R*-konfigurierte Produkt **36a** in einer sehr guten Ausbeute von 95% und einem sehr guten Enantiomerenüberschuss von 90% erhalten werden (Eintrag 1, Tabelle 4.1). Eine Zunahme des sterischen Anspruches des Alkylsubstituenten in  $\alpha$ -Position zum Schwefelzentrum machte sich deutlich in einer Verringerung der Selektivität des Katalysators bemerkbar. Ligand **111b** lieferte das entgegengesetzt konfigurierte Produkt mit einem Enantiomerenüberschuss von lediglich 6% (Eintrag 2). Die Verringerung der Selektivität bei größerem  $\alpha$ -Schwefel-Substituenten steht damit im Einklang mit den von *Bolm* et. al. beschriebenen Ergebnissen (vergleiche Kapitel 3.2.3).

Tabelle 4.1: Palladium-katalysierte allylische Substitution von Propenylderivaten mit Dimethylmalonat unter Verwendung sulfoximinischer *P,N*-Liganden.

**rac-35** a: R = Ph  
           b: R = Me  
**rac-146** R = -[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>-

**rac-36** a: R = Ph  
           b: R = Me  
**rac-147** R = -[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>-

#	Ligand	Substr	LM	Pd [Mol%]	T [°C]	Zeit	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>	ee [%] <sup>[b]</sup>	Konf. <sup>[c]</sup>
1	<b>d111a</b>	<b>35a</b>	DCM	17	0	60 min	95	90	<i>R</i>
2	<b>d111b</b>	<b>35a</b>	DCM	10	20	90 min	95	6	<i>S</i>
3	<b>d112</b>	<b>35a</b>	DCM	10	20	10 min	99	93	<i>R</i>
4	<b>d112</b>	<b>35a</b>	Toluol	10	20	4.5 h	97	91	<i>R</i>
5	<b>d112</b>	<b>35a</b>	THF	10	20	192 h	74	89	<i>R</i>
6	<b>d112</b>	<b>35a</b>	DCM	1	20	193 h	90	91	<i>R</i>
7	<b>epi-d112</b>	<b>35a</b>	DCM	10	20	60 min	95	95	<i>R</i>
8	<b>d112</b>	<b>35b</b>	DCM	10	20	20 min	89	15	<i>R</i>
9	<b>d112</b>	<b>146</b>	DCM	10	20	4 h	82	36	<i>S</i>
10	<b>d113</b>	<b>35a</b>	DCM	10	20	4.5 h	92	38	<i>R</i>
11	<b>epi-d113</b>	<b>35a</b>	DCM	10	20	2.5 h	99	29	<i>S</i>

**d111a**      **d111b**      **d112**      **epi-d112**      **d113**      **epi-d113**

<sup>[a]</sup>Isolierte Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, PE:EE = 9:1, [v/v]).

<sup>[b]</sup>Bestimmt durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie mit 20 Mol% Eu(hfc)<sub>3</sub> als chiraalem Shift-Reagenz für **36a**, 10 Mol% für **36b** und 15 Mol% für **147**. <sup>[c]</sup>Durch Vergleich der Drehwerte mit Literaturangaben: **36a**,<sup>[169]</sup> **36b**,<sup>[182]</sup> **147**.<sup>[183]</sup>

Im Falle des phosphanischen Liganden **d112** konnte eine deutliche Steigerung der Reaktivität beobachtet werden (Eintrag 3). Das *R*-konfigurierte Produkt **36a** konnte zudem in nahezu quantitativer Ausbeute mit einem sehr guten Enantiomerenüberschuss von 93% erhalten werden. Variationen des Lösungsmittels zu Toluol oder THF führten bei deutlich verlängerten Reaktionszeiten ebenfalls zum *R*-konfigurierten Produkt in guten bis sehr guten Ausbeuten und nahezu identischen Enantioselektivitäten (Einträge 4 und 5). Ligand **d112** erlaubte sogar eine Reduktion der Katalysator-Konzentration auf lediglich 1 Mol% (Eintrag 6)

im privilegierten Lösungsmittel Methylenchlorid. Zwar führte dies zu einer sehr langen Reaktionszeit, dennoch blieben Ausbeute und Enantiomerenüberschuss mit 90% bzw. 91% in einem sehr guten Bereich. Dieses Ergebnis spricht auch für die Qualität der Aufreinigung der Liganden nach der Deboranierung (vergleiche Kapitel 4.2.1), da keine störende Hintergrundreaktion von DABCO oder DABCO-Boran-Komplex eingetreten ist (vergleiche Kapitel 4.3.2.1).

Um Einblick in das Zusammenspiel der unterschiedlichen Chiralitätselemente des Liganden zu erhalten, wurde der S-epimere Ligand **epi-d112** eingesetzt (Eintrag 7). In einer im Vergleich zu Ligand **d112** (Eintrag 3) sechsfach langsameren Reaktion konnte erwartungsgemäß das gleichsinnig konfigurierte Produkt isoliert werden (hier sei auf die Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 4.3.2.3 verwiesen). Überdies zeigte sich ein eher geringer Effekt des Wechsels der absoluten Konfiguration des Schwefelzentrum auf den Enantiomerenüberschuss: Bei vergleichbar sehr guter Ausbeute von 95% wurde nur ein leicht höherer Enantiomerenüberschuss von 95% festgestellt. *Dieses Ergebnis belegt, dass die asymmetrische Induktion vornehmlich vom stereogenen Kohlenstoffatom der Aminosäure-Seitenkette ausgeht.* Ähnliche Beobachtungen wurden bei den Katalysen von Gais et. al beschrieben (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 30). Die in den Liganden enthaltene elektronenreiche Stickstoffdonor-Position der Sulfoximin-Einheit wirkt sich allerdings sehr stark reaktionsbeschleunigend aus, ähnlich wie dies für die Amidin-Einheit in VALAP-Liganden gefunden wurde (vergleiche Kapitel 3.1.2, Seite 25).

Unerfreulicherweise stellte sich heraus, dass die Enantiodifferenzierung des Liganden **d112** bei aliphatischen Substraten nicht mehr zu hohen Stereoselektivitäten führte (Einträge 8 und 9). Das R-konfigurierte Produkt **36b** konnte in einer schnellen Reaktion mit einer guten Ausbeute von 89% lediglich mit einem Enantiomerenüberschuss von 15% isoliert werden. Deutlich langsamer wurde das S-konfigurierte, cyclische Produkt **147** in vergleichbarer Ausbeute mit einem Enantiomerenüberschuss von 36% gebildet.

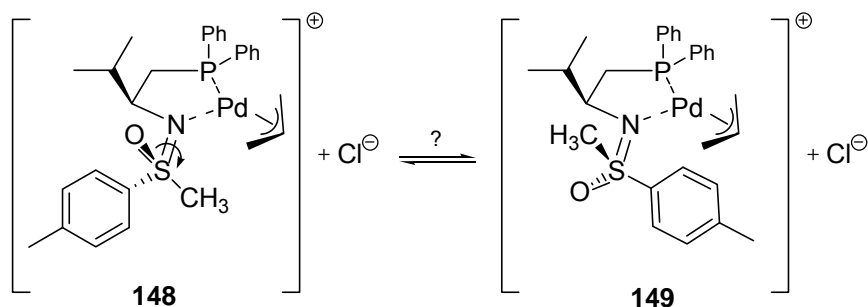
Ist das stereogene Schwefelzentrum Bestandteil des Chelatringes (Typ 2-Komplexe, Kapitel 3.2.1) stellte sich eindeutig heraus, dass die absolute Konfiguration des Schwefels die erhaltene absolute Konfiguration des Katalyseproduktes bei allerdings geringeren Stereoselektivitäten dominiert (Liganden **d113** und **epi-d113**, Einträge 10 und 11, Tabelle 4.1). Unter Verwendung des Liganden **d113** konnte das R-konfigurierte Produkt **36a** mit einer Ausbeute von 92% und einem Enantiomerenüberschuss von 38% erhalten werden; in einer schnelleren Reaktion unter Verwendung des S-epimeren Liganden **epi-d113** das entgegengesetzt konfigurierte Produkt nahezu quantitativ mit einem Enantiomerenüberschuss

von 29%. Somit scheint es im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Gais* et al. unter Verwendung des *lk*-(S<sub>S</sub>,S<sub>C</sub>)-konfigurierten Liganden **d113** zu einer *matched*-Situation im Übergangszustand der Katalyse zu kommen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die neuartigen Sulfoximin-Liganden zum großen Teil sehr reaktive Komplex-Systeme bilden können, deren Anwendbarkeit in der asymmetrischen Katalyse durch sehr gute Enantiomerenüberschüsse unterstrichen wird. *Hervorzuheben ist, dass die vorgestellten Ergebnisse die erste Verwendung von sulfoximinischen P,N-Liganden in asymmetrischen C-C-Knüpfungsreaktionen überhaupt darstellen.*

#### 4.3.2.3 Diskussion der Katalyse-Ergebnisse

Auch nach intensiven Bemühungen konnten leider keine Einkristalle von Ligand-Palladium-Komplexen erhalten werden, welche für eindeutige strukturelle Analysen möglicher Zwischenstufen mittels Einkristallstruktur-Analyse hilfreich gewesen wären. Sowohl langsame Verdampfungen von Lösungsmitteln als auch verschiedenste Versuche, eine Kristallisation der vorliegenden Komplexe durch Diffusion eines schlechteren Lösungsmittels in eine Ligand-Palladium-Lösung einzuleiten, blieben ohne Erfolg. Dies ist bei den eingesetzten Liganden von besonderer Brisanz, da Sulfoximine eine S-N-Bindung aufweisen, über deren Bindungsordnung (Doppelbindung *versus* Einfachbindung) bisher wenig bekannt ist. Ebenso wenig ist über eine mögliche Rotationsbarriere um diese Bindung berichtet worden. Somit ist die relative Orientierung der Schwefel-Substituenten zur Stickstoff-Seitenkette unklar. Dies könnte nach Koordination eines Palladiumatoms zu mehreren möglichen Anordnungen in entstehenden Komplexen führen, was eine Beurteilung der Einflüsse der unterschiedlichen Substituenten und Schwefel-Konfigurationen auf erhaltene Katalyse-Ergebnisse nahezu unmöglich macht. Anhand der Strukturen **148** und **149** (Schema 4.25) soll dies verdeutlicht werden: Unter der Annahme, dass in der allylischen Substitutionsreaktion der Angriff des Nucleophils *trans* zum Phosphor erfolgt ist ersichtlich, dass sich im Falle einer freien Rotationsmöglichkeit um die S-N-Bindung für das angreifende Nucleophil je nach Orientierung der Schwefel-Substituenten unterschiedliche sterische Hinderungen ergeben.



Schema 4.25: Mögliche Komplexgeometrien eines Palladium-Komplexes ausgehend von Ligand **d112**.

Mittels *ab initio* Molekülorbital- und Dichtefunktional-Berechnungen untersuchten *Bharatam* et. al 2005 die elektronische Struktur verschiedener Isomere von einfachen, nicht chiralen Sulfoximininen (**150**, Abbildung 4.11) und stellten heraus, dass die Bindung zwischen Schwefel und Stickstoff keinerlei  $\pi$ -Charakter aufweist.

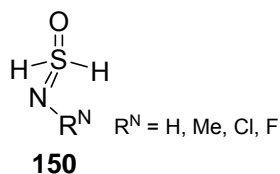


Abbildung 4.11: Von *Bharatam* et. al mittels *ab initio* Molekülorbital- und Dichtefunktional-Berechnungen untersuchte Sulfoximine.<sup>[184]</sup>

Ebenso deuteten beispielsweise berechnete Rotationsbarrieren und Bindungsdissoziationsenergien darauf hin, dass es sich bei dieser Bindung um eine S-N-Einfachbindung mit einem sehr stark ionischen Charakter handelt.<sup>[184]</sup> Da die dort berechneten Strukturen keine chiralen Schwefelzentren und keine sterisch anspruchsvollen Substituenten aufweisen ist eine Aussage über eine bevorzugte Konformation möglicherweise vorliegender Rotamere der in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Liganden nicht übertragbar. Daher orientierte man sich bei der Herleitung möglicher Übergangszustände an den Kristallstrukturen des boranierten Liganden **112** und seines *S*-epimeren Analogons *epi-112* (vergleiche Kapitel 4.1.2.2), die in etwas anderer Darstellung nochmals in Abbildung 4.12 dargestellt sind.

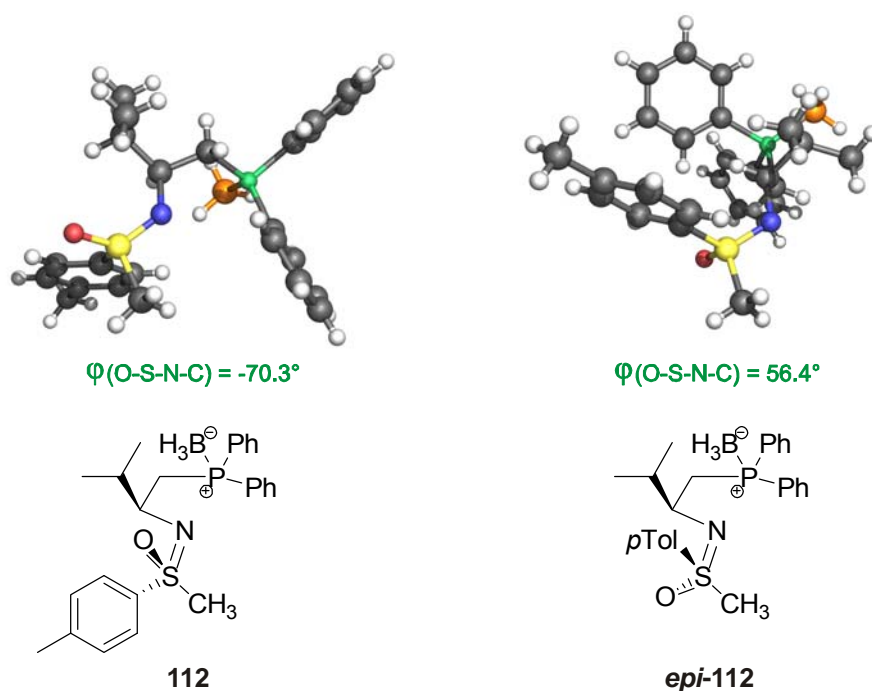


Abbildung 4.12: Gegenüberstellung der Kristallstrukturen der Liganden **112** und ***epi*-112** unter Hervorhebung der O-S-N-C-Torsionswinkel. Schwarz: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; blau: Stickstoff; gelb: Schwefel; grün: Phosphor; orange: Bor.

Eine genaue Analyse ergibt, dass im Falle des *S*-konfigurierten Schwefels im Liganden **112** ein negativer O-S-N-C-Torsionswinkel  $\varphi$  von  $-70.3^\circ$ , beim *R*-konfigurierten Schwefelatom des Liganden ***epi*-112** dagegen ein positiver Torsionswinkel von  $56.4^\circ$  zu finden ist. Dies deutet darauf hin, dass es in Abhängigkeit von der absoluten Konfiguration des Schwefels eine Bevorzugung eines Konformeres gibt. Ob diese Annahme allgemein gültig ist wurde durch eine Analyse kristallographischer Daten in der *Cambridge Structural Database* (CSD) verifiziert. Das dazu verwendete Strukturfragment ist in Abbildung 4.13 gezeigt.

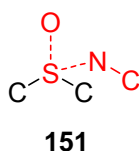


Abbildung 4.13: Strukturfragment als Grundlage zur Analyse kristallographischer Daten in der *Cambridge Structural Database*.

Als weitere Suchoption wurde eine Analyse des Torsionswinkels O-S-N-C (in **151** rot hervorgehoben) vorgegeben. Man erhielt insgesamt 130 Treffer (02/2009). Die Torsionswinkelverteilungen sind in Abbildung 4.14, Histogramm A dargestellt.

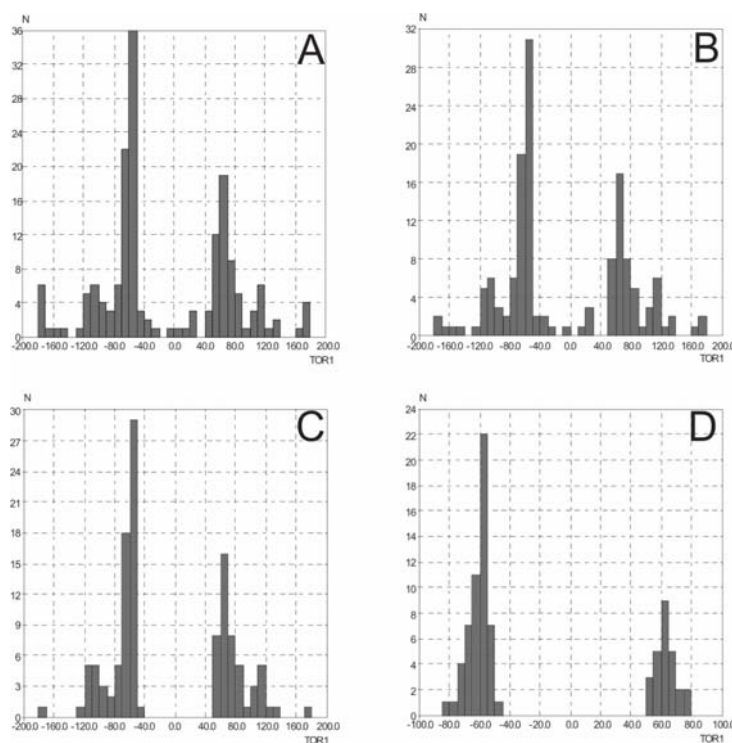


Abbildung 4.14: Torsionswinkelverteilungen für das Suchfragment **151**. A: Vollständiger Datensatz. B - D: Erläuterungen siehe Text.

Ausgehend vom vollständigen Datensatz (Abbildung 4.14, Histogramm A) wurden Metall-Komplexe mit erzwungenen Geometrien (resultierendes Histogramm B) oder Strukturen, die keine Sulfoximine waren (Histogramm C) entfernt. Sulfoximine, deren S-N-C-Winkel durch cyclische Strukturen vorgegeben sind, wurden ebenfalls aus den Ergebnissen herausgefiltert. Nach diesen Schritten verblieben 69 Strukturen, deren Torsionswinkelverteilung in Histogramm D dargestellt sind. Man erkennt eindeutig, dass zwei sehr scharf begrenzte Winkelbereiche vorliegen, die bevorzugt eingenommen werden: Torsionswinkel von  $-60^\circ$  und  $+60^\circ$ . Eine Analyse der Strukturen enantiomerenreiner Sulfoximine weist eine eindeutige Übereinstimmung mit der oben genannten Korrelation auf: *Zu 90% weisen Sulfoximine mit S-konfiguriertem Schwefelatom einen negativen O-S-N-C-Torsionswinkel und R-konfigurierte Schwefelzentren einen positiven Torsionswinkel auf!* Dies unterstreicht, dass die vorgefundenen Winkel in den Liganden **112** und *epi-112* durchaus als repräsentativ für diese Stoffklasse angesehen werden können. Unter den 10% der „Ausreißer“ konnte keine Systematik, beispielsweise eine längere S-N-Bindung, ermittelt werden (rot hervorgehobene Punkte im Diagramm E, Abbildung 4.15).



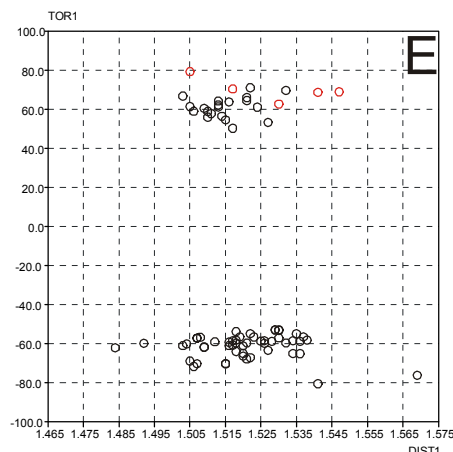


Abbildung 4.15: Korrelation der S-N-Bindungslänge zu O-S-N-C-Torsionswinkeln in Kristallstrukturen von Sulfoximinen.

Aus diesen Kristallstruktur-Informationen kann allerdings keine Aussage über das strukturelle Vorliegen der Komplexe in Lösung getroffen werden. Daher sollten  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen zur Analyse der Rotationsbarriere um die S-N-Bindung vorgenommen werden. Liegt bei Raumtemperatur eine schnelle Rotation um die S-N-Bindung vor, erhält man in  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ein gemitteltetes Signal beitragender Konformere. Nach Abkühlung könnte diese Rotation zum Erliegen kommen und man sollte sowohl für eine Verbindung mit negativem Torsionswinkel als auch für jene mit positivem Winkel jeweils einen Signalsatz erkennen. Dies wurde bisher auch bei Temperaturen von 195 K nicht beobachtet.<sup>[185]</sup> Falls die Rotation selbst bei dieser Temperatur nicht eingefroren sein sollte, wäre es schwierig dies bei noch tieferen Temperaturen mittels NMR-Untersuchungen nachzuweisen, da man die Grenzen der apparativ möglichen Abkühlung erreicht hat. Sollte die Rotationsbarriere hingegen so hoch sein, dass sie bei Raumtemperatur nicht überwunden werden kann und liegt in Lösung nur ein Konformer vor, dann erwartet man in NMR-Spektren auch lediglich einen Signalsatz. Nähert man sich allerdings dem Koaleszenzpunkt eventuell vorliegender Konformere bei hohen Temperaturen, sollte man eine Zunahme der Linienbreite der Signale in  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erwarten. Dies konnte experimentell nicht beobachtet werden.

In Kooperation mit den Arbeitsgruppen Dr. *Berger* (FIAS Frankfurt) und Dr. *Immel* (TU Darmstadt) werden unterschiedliche Rechnungen zur Klärung dieser Frage durchgeführt. Zum Zeitpunkt der Beendigung der vorliegenden Arbeit lagen lediglich erste Berechnungen von Dr. *Immel* am *N*-Methyl-methylphenylsulfoximin **152** (Abbildung 4.16) vor, welche kurz präsentiert werden sollen:

Ausgehend von zwei voroptimierten Strukturen mit O-S-N-C-Diederwinkeln  $\phi$  von  $+60^\circ$  und  $-60^\circ$  wurde dieser in Schritten von  $15^\circ$  sukzessive um jeweils  $180^\circ$  im bzw. gegen den

Uhrzeigersinn variiert und die elektronische Energie berechnet (siehe Abbildung 4.16, geschlossene und offene Kreise entsprechen den unterschiedlichen Startstrukturen).

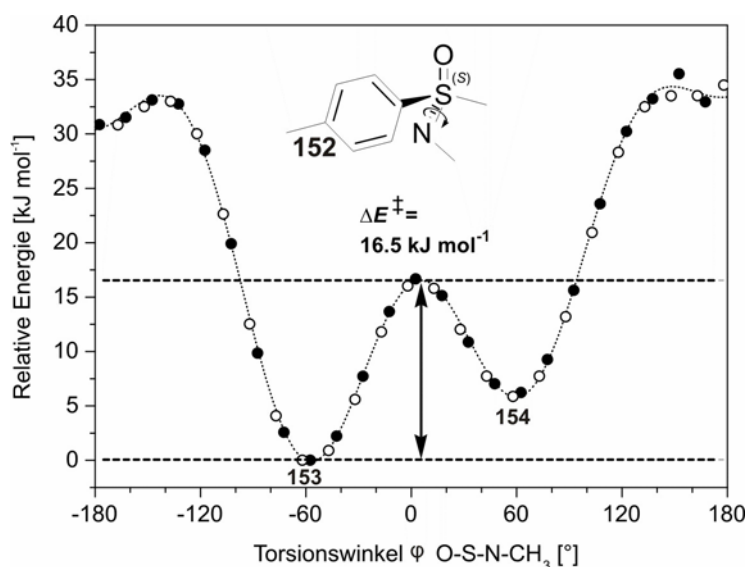


Abbildung 4.16: Energieprofil der Rotation der Methylgruppe um die S-N-Bindung in **152**. Gezeigt ist die elektronische Energie von **152** als Funktion des O-S-N-C-Torsionswinkels  $\varphi$ , berechnet mittels DFT (Gaussian 03,<sup>[186]</sup> Methode: B3LYP/6-31G(d)).

Es zeigt sich eine relativ geringe Energiebarriere der vollständigen internen Rotation von  $33 \text{ kJ mol}^{-1}$ , wobei eine Umwandlung der beiden Rotamere auch über die kleinere Rotationsbarriere bei  $\varphi = 0^\circ$  mit  $\Delta E = 16.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  erfolgen kann. Die S-N-Bindung entspricht nach diesen Ergebnissen eher einer Einfach- als einer Doppelbindung; die Rotation in Lösung bei Raumtemperatur sollte demnach ein sehr schneller Prozess sein (zum Vergleich: Die Rotationsbarriere von Ethan liegt bei  $12.04 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die von Butan bei  $18.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[187]</sup> Dennoch ist für den S-konfigurierten Schwefel eine energetische Bevorzugung der (-)-synclinalen gegenüber der (+)-synclinalen-Konformation festzustellen. Diese Bevorzugung spiegelt sich in den Diederwinkeln in entsprechenden Kristallstrukturen wider.

Die Strukturen, die den Energieminima in Abbildung 4.16 nach Verfeinerung mit einem höheren Basissatz zugeordnet werden können, sind in Abbildung 4.17 einander gegenüber gestellt.

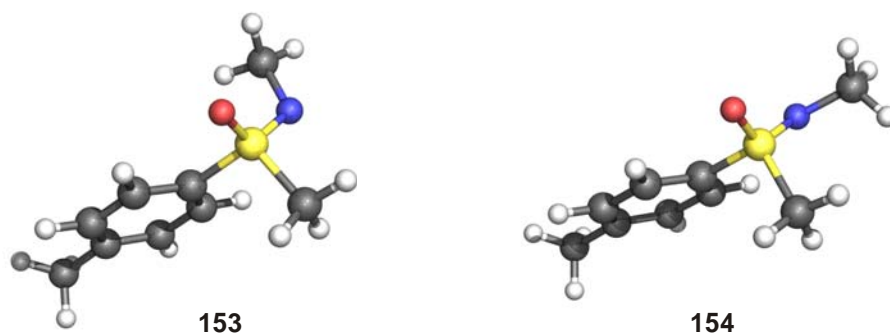


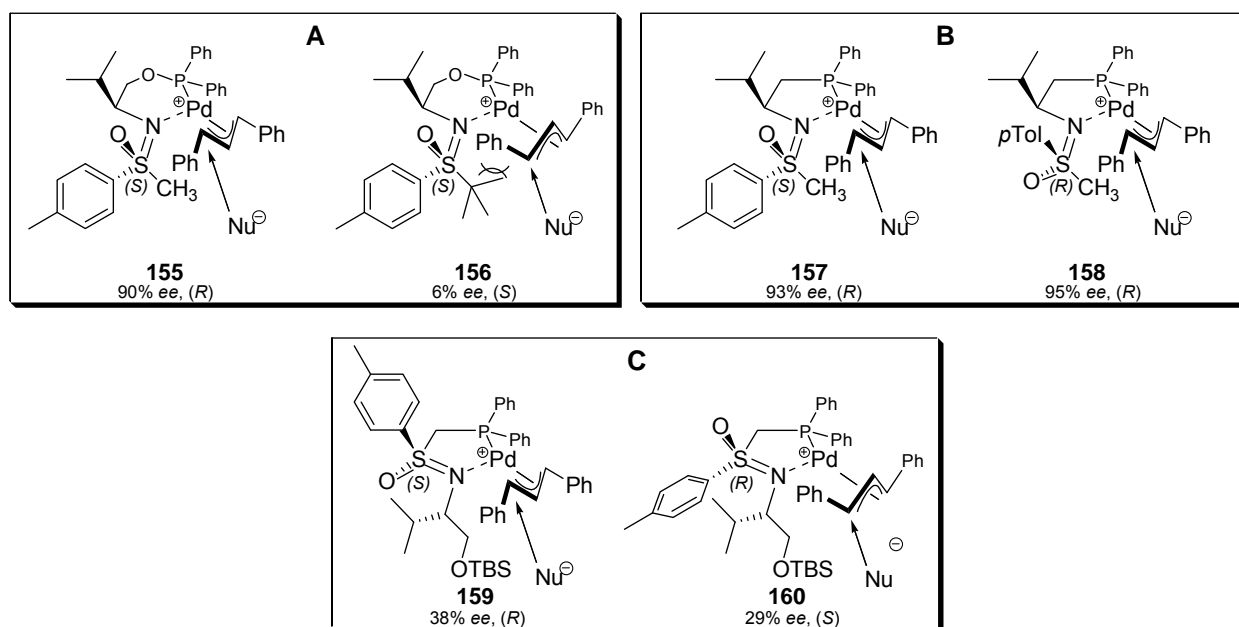
Abbildung 4.17: Darstellung der berechneten Strukturen für die (-)-synclinal (153) und (+)-synclinal-Konformation (154) der Verbindung 152 (DFT-optimierte Strukturen, Methode: B3LYP/6-311G(d,p)), die beiden Strukturen entsprechen den Energieminima in Abbildung 4.16 nach Verfeinerung mit einem höheren Basissatz. Schwarz: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; blau: Stickstoff; gelb: Schwefel.

Es konnte zwischen diesen Strukturen ein Energieunterschied von  $\Delta G = 2.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  gefunden werden. *Dieser berechnete Energieunterschied entspricht der Bevorzugung der (-)-synclinalen-Konformation des S-konfigurierten Schwefelzentrums.* Der etwas kleinere hier angegebene Energieunterschied ist zum einen auf den verwendeten höheren Basissatz zurückzuführen, zum anderen handelt es sich hier um die berechneten  $\Delta G$ -Werte bei Raumtemperatur (Standardbedingungen nach Frequenzanalyse und Nullpunktkorrektur), während in Abbildung 4.16 nur die elektronische Energie der Strukturen berücksichtigt wurde. Aufgrund sterischer Wechselwirkungen liegt die Vermutung nahe, dass durch eine chirale Stickstoff-Seitenkette, wie man sie in den Liganden 111 bis 113 findet, ein deutlich höherer Energieunterschied zwischen entsprechenden Konformeren zu finden sein wird, welcher zu einer deutlicheren Bevorzugung einer Konformation führen kann.

Basierend auf diesen Rechnungen und auf Grundlage der CSD-Analyse wird davon ausgegangen, dass es eine mit der absoluten Konfiguration am Schwefel korrelierte Vorzugsorientierung der S-N-Bindung gibt. Unter Voraussetzung der Gültigkeit dieser Annahme wurden Übergangszustands-Modelle der Ligand-Palladium-Komplexe entwickelt. Bei diesen Modellen wird davon ausgegangen, dass das Nukleophil immer *trans* zum Phosphor das  $\pi$ -Allylfragment angreift, wie es beispielsweise von PHOX- oder VALPHOS-Liganden (siehe Kapitel 3.1.2, Seite 19) und anderen *P,N*-Liganden bekannt ist (Schema 4.26).<sup>[83, 86, 188]</sup> Den beschriebenen Ergebnissen folgend wurde dabei *S*-konfigurierten

Schwefel-Zentren ein negativer O-S-N-C-Torsionswinkel, *R*-konfigurierten ein positiver Torsionswinkel zugeordnet.

Zur besseren Übersicht wurde nach Koordinationsmodus und Funktionalität unterteilt: In A und B sind die Übergangszustände veranschaulicht, in denen der sulfoximinische Schwefel nicht innerhalb des Chelatringes liegt. Diese wurden kategorisiert nach A: Phosphinitische Liganden **d111a** (Übergangszustand **155**) und Ligand **d111b** (Übergangszustand **156**) und B: Phosphanische Liganden **d112** (Übergangszustand **157**) bzw. *epi*-**d112** (Übergangszustand **158**). Unter C sind jene Übergangszustände gezeigt, die sich ausgehend von den Liganden **d113** (Übergangszustand **159**) oder *epi*-**d113** (Übergangszustand **160**) ergeben, in welchen das Schwefelzentrum im Chelatring integriert ist.



Schema 4.26: Übergangszustandes-Modelle für allylische Substitutionsreaktionen mit: A: Phosphinitischen Typ 3-; B: Phosphanischen Typ 3-; C: Phosphanischen Typ 2-Sulfoximin-Liganden. Die durch die jeweilige absolute Konfiguration am Schwefel vorgegebene konformationelle Präferenz um die S-N-Bindung ist dabei berücksichtigt.

Den Übergangszuständen **155** bis **158** ist gemein, dass die *iso*-Propylgruppe hauptverantwortlich für die chirale Induktion ist. Die mit ihr in Wechselwirkung tretenden Reste des sulfoximinischen Schwefels verstärken dabei deren dirigierende Wirkung und orientieren das Allylfragment in entsprechende „W“- oder „M“-Konformationen. Im Falle des Übergangszustandes **155** scheint eine „M“-Konformation des Allylfragmentes vorteilhaft zu sein. Eine „W“-Konformation könnte aus Gründen von Wechselwirkungen mit der *iso*-Propyleinheit, verstärkt durch Einflüsse des sulfoximinischen Sauerstoffatoms, benachteiligt sein. Ein

Angriff eines Nucleophils *trans* zum Phosphor führt in diesem Fall zum beobachteten *R*-konfigurierten Katalyseprodukt. Die Methylgruppe des Schwefels scheint für diese Konformation nicht hinderlich zu sein. Vergrößert man hingegen den sterischen Anspruch an dieser Stelle durch eine *tert*-Butyl-Gruppe (Übergangszustand **156**), so kommt es scheinbar zu einer massiven Wechselwirkung zwischen dieser Gruppe und dem Allylfragment, die dieses in eine „W“-Konformation drängt. Da diese bedingt durch die Wechselwirkungen mit der *iso*-Propyleinheit bzw. dem sulfoximinischen Sauerstoff auch wenig vorteilhaft ist, kommt es nur zu einer geringen Bevorzugung der gezeigten Anordnung. Zudem ist fraglich, ob hier der Angriff des Nucleophils immer strikt *trans* zum Phosphor stattfindet).<sup>[188]</sup>

Im Falle der fünfgliedrigen Übergangszustände **157** und **158** scheint die kompaktere Ringstruktur eine Wechselwirkung der stereogenen Elemente mit dem Allylfragment nur minimal zu erhöhen, was zu einem leicht höheren Enantiomerenüberschuss verglichen mit **155** führt. Dadurch, dass sich die beiden Übergangszustände **157** und **158** lediglich in der absoluten Konfiguration am Schwefel unterscheiden, kann man ableiten, dass eine Wechselwirkung der *iso*-Propyleinheit mit dem sulfoximinischen Sauerstoff weniger stark ist als eine mit dem aromatischen *para*-Tolylring. Letztgenannte führt zu einem geringfügig höheren Enantiomerenüberschuss. Eine sechsfach langsamere Reaktionszeit unter Verwendung des Liganden *epi*-**d112** (Übergangszustand **158**) im Gegensatz zu **d112** (Übergangszustand **157**) kann aus diesem Modell nicht erklärt werden. Übergangszustand **157** erklärt auch die Bildung des *R*-konfigurierten Produktes **36b** und veranschaulicht den offenbar geringen Einfluss der Schwefel-Konfiguration. Weshalb das cyclische Allylderivat **147** allerdings zu einem höheren Enantiomerenüberschuss im Vergleich zum offenkettigen Katalyse-Edukt **35b** führte ist mit den vorliegenden strukturellen Informationen der Komplexe nicht zu ergründen. Aufgrund der Literaturlage unter Verwendung von PHOX-Liganden hätte man ein entgegengesetztes Ergebnis erwartet.<sup>[188]</sup>

Ist das stereogene, sulfoximinische Schwefel-Zentrum Teil des Chelatringes (Übergangszustände **159** und **160**) wird offensichtlich, dass eine abstoßende Wechselwirkung des *para*-Tolylringes mit dem Allylfragment deutlich größer ist als eine entsprechende Wechselwirkung mit dem sulfoximinischen Sauerstoffatom. Diese Wechselwirkung dirigiert unter Verwendung des Liganden **d113** (Übergangszustand **159**) das Allylfragment in eine „M“-Konformation; unter Verwendung des *S*-epimeren Liganden *epi*-**d113** hingegen in eine „W“-Anordnung (**160**). Somit sollte im Falle des Übergangszustandes **159** das *R*-konfigurierte und im Falle von **160** das *S*-konfigurierte Katalyseprodukt erhalten werden, was auch

beobachtet wurde. *Im Gegensatz zu den Typ 3 Liganden **111** und **112** führt eine Inversion der absoluten Konfiguration des Schwefelzentrums der Typ 2 Liganden **113** und **epi-113** also zu einer Inversion der absoluten Konfiguration im Katalyseprodukt. Somit ist das Schwefelzentrum hauptverantwortlich für die chirale Induktion während des katalytischen Schrittes.*

Ein Grund, dass der resultierende Enantiomerenüberschuss bei **159** deutlich geringer ist als bei **157**, könnte der etwas größere sterische Anspruch der *iso*-Propyleinheit verglichen mit dem *para*-Tolylring sein. Dies führt zur Verringerung sterischer Wechselwirkungen des Ligandenrückgrates mit dem Allylfragment und somit zu einem Verlust an chiraler Induktion.

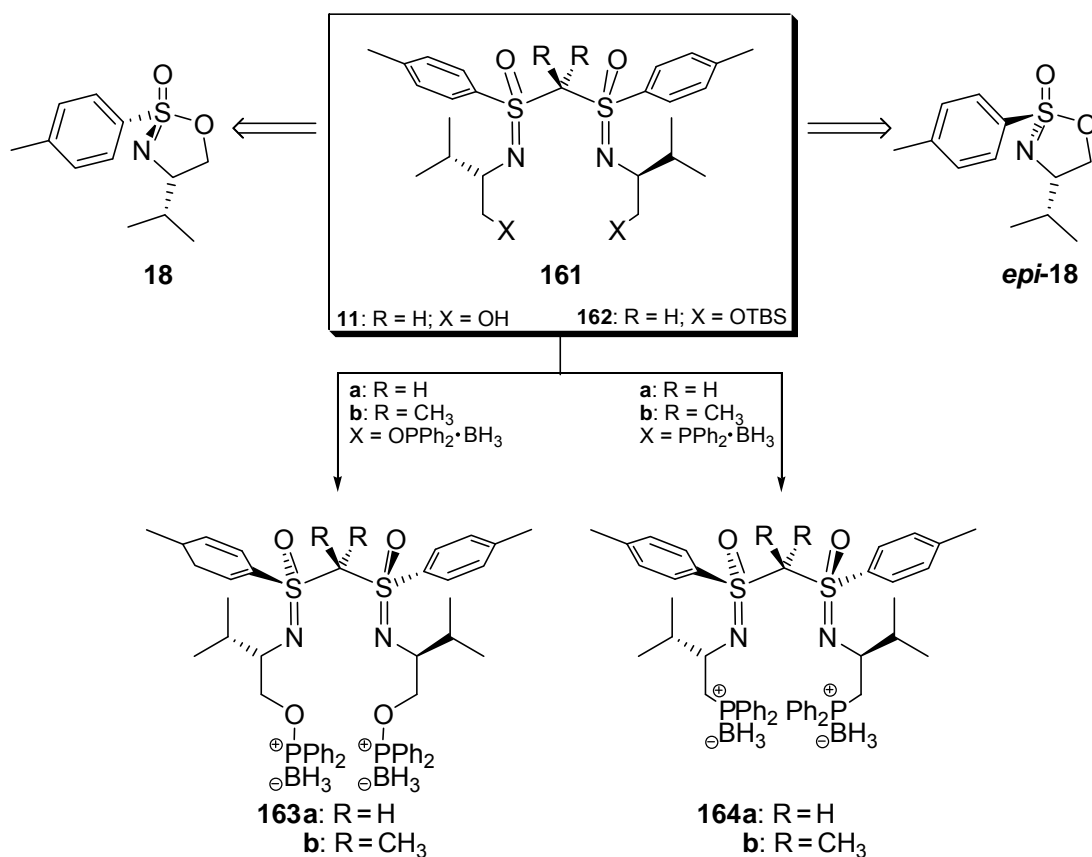
## 5      **Neuartige C<sub>2</sub>-symmetrische Bis(sulfoximin)e als Liganden für die *heterobimetallische* Katalyse**

Nach Motivation und Erläuterung der Synthesen der in dieser Arbeit verwendeten C<sub>2</sub>-symmetrischen Liganden wird deren Koordinationsverhalten gegenüber unterschiedlichen Metallen geschildert. Dabei werden sowohl monometallische als auch *heterobimetallische* Systeme detailliert präsentiert. Schließlich wird der Einsatz von entsprechenden Übergangsmetall-Komplexen in einer asymmetrischen oxidativen Kupplungsreaktion vorgestellt und diskutiert.

### 5.1      **Auswahl und Synthese der verwendeten C<sub>2</sub>-symmetrischen Liganden**

#### 5.1.1      **Auswahl der C<sub>2</sub>-symmetrischen Liganden**

Wie in Kapitel 1 erläutert, ist die homogene Katalyse nach dem Vorbild von Enzymen das große Ziel der Katalyse-Chemie. Dabei spielen *heterobimetallische* Systeme als potentielle Katalysatorsysteme eine herausragende Rolle (vergleiche Kapitel 3.3). Trotz großer Anstrengungen auf diesem Gebiet gibt es noch immer nur wenige Beispiele, in denen von einem effektiven katalytischen Zusammenspiel zweier verschiedener Metalle in einem synthetisch hergestellten asymmetrischen Metall-Ligand-Komplex berichtet wurde (siehe Kapitel 3.3.1).<sup>[189]</sup> Es wurde ebenfalls beschrieben, dass man solche Systeme über Hybridliganden realisieren kann, wobei sich die in einem Liganden enthaltenen Donorpositionen für Metalle in ihren Donoreigenschaften stark voneinander unterscheiden sollten. Zudem wurde dargelegt, dass ausgehend von dem geminalen Bis(sulfoximin) **11** (generische Struktur **161**, R = H, X = OH, Schema 5.1) Liganden zugänglich sein sollten, die potentiell zur Komplexierung zweier unterschiedlicher Metalle geeignet sind.



Schema 5.1: Strukturelle Variationen des Grundgerüsts **161** zur Synthese potentieller Liganden für die *heterobimetallische* Katalyse.

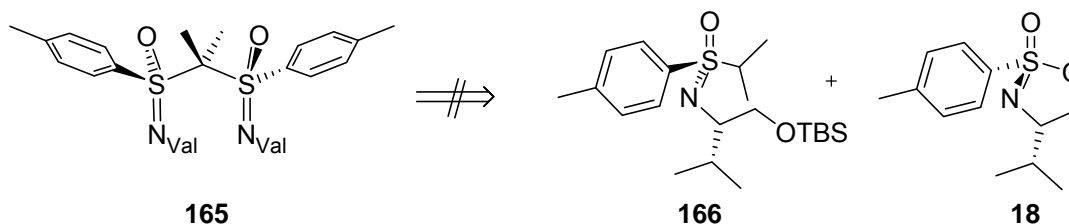
Die generische Struktur **161** lässt sich in Abhängigkeit der gewünschten absoluten Konfiguration der Sulfoximin-Schwefelatome auf die cyclischen Sulfonimide **18** oder *epi*-**18** zurückführen. Die Synthese von **11** ausgehend von den Sulfonimidaten wurde bereits von *Reggelin et al.* in der Literatur beschrieben.<sup>[64]</sup>

Von der generischen Struktur **161** ausgehend soll ein Metall über die im Molekül enthaltenen iminischen Stickstoffdonoren koordiniert werden. Die für eine *heterobimetallische* Koordination benötigte, zweite bidentate Koordinationsstelle soll durch Bereitstellung von Phosphoratomen in der ehemaligen Valinseitenkette von **161** realisiert werden. Dies kann zum einen über eine Substitutionsreaktion an den Sauerstoffatomen von **161** (X = OH) erfolgen und zu phosphinitischen Funktionalitäten führen (**163**, Schema 5.1) oder durch den Austausch der Sauerstoffatome des Valinteils gegen Phosphoratome geschehen, wodurch phosphanische Donorpositionen (**164**) präsentiert werden. Unterschiede der Liganden **163** und **164** bestehen nicht nur in unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften



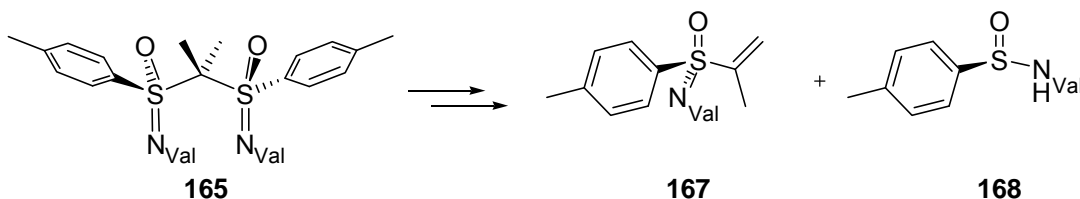
der Phosphordonoren, sondern auch im resultierenden Abstand der Metalle nach deren Koordination.

Zudem ergeben sich geminal dimethylierte Liganden als Zielstrukturen (**163b** und **164b**, Schema 5.1). Eine geminale Dimethylierung könnte zu einer Stauchung des Bißwinkels der Stickstoff- und Phosphordonoren führen. Änderungen dieses Winkels führen zu teils dramatischen Einflüssen auf Enantiomerenüberschüsse in katalytischen Reaktionen, wie beispielsweise von *Reiser* et. al für die in Kapitel 1 erwähnten Bis(oxazolin)-Liganden beschrieben.<sup>[190-192]</sup> Da geminal dimethylierte Bis(sulfoximin)e (allgemeine Struktur **165**, Val = Valinseitenkette, Schema 5.2) nicht aus der Umsetzung von deprotoniertem *iso*-Propylsulfoximin **166** und cyclischem Sulfonimidat **18** erhalten werden können,<sup>[193]</sup> muss eine entsprechende Manipulation des verbrückenden Kohlenstoffatoms entweder vor oder nach der Einbringung der Phosphordonoren in ein bereits bestehendes Bis(sulfoximin)-Gerüst erfolgen.



Schema 5.2: Erfolgreiche Direktsynthese geminal dimethylierter Bis(sulfoximin)e **165**.

Man entschied sich, zuerst ausgehend vom Methylenebis(sulfoximin) **11** die entsprechenden Phosphor-substituierten, Boran-geschützten Derivate geminal unsubstituierter Liganden als stabile Lagerformen herzustellen und diese bei Bedarf in nachgeschalteten Reaktionen zweifach zu methylieren, da geminal dimethylierte Bis(sulfoximin)e bei langer Lagerung zur Zersetzung unter Bildung von vinylicen Sulfoximinen (generische Struktur **167**, Schema 5.3) und Sulfinaminden (**168**) neigen.<sup>[193]</sup>



Schema 5.3: Schematische Darstellung der Zersetzung von geminal dimethylierten Bis(sulfoximin)en.

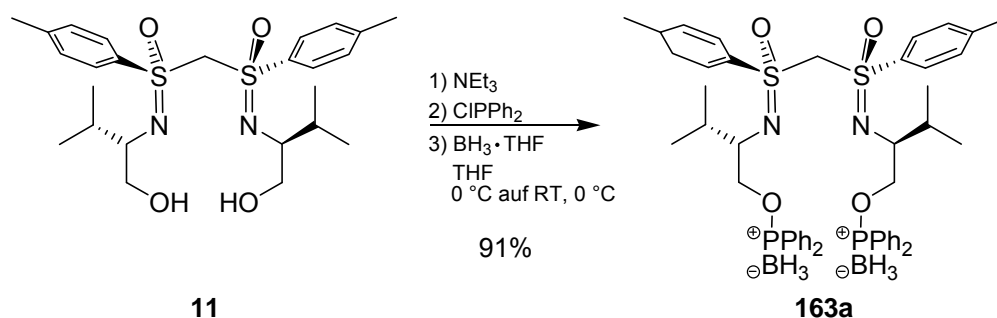
Hier sei angemerkt, dass die in Schema 5.1 dargestellten Liganden **163** und **164** Reaktionsprodukte des cyclischen Sulfonimidats **18** sind. Die *S*-epimeren Liganden sind auf analoge Weise ausgehend vom epimeren Sulfonimidat *epi*-**18** zu erhalten.

## 5.1.2 Synthese der C<sub>2</sub>-symmetrischen Liganden

### 5.1.2.1 Synthese der Liganden **163a** und **b**

Die Synthese des Liganden **163a** ausgehend von dem literaturbekannten Methylenbis(sulfoximin) **11**<sup>[64]</sup> sollte in Analogie zur Herstellung des Liganden **111a** (siehe Kapitel 4.1.2.1) durch einfache Substitutionsreaktion an den Alkoholfunktionen des Bis(sulfoximin)s **11** durchgeführt werden.

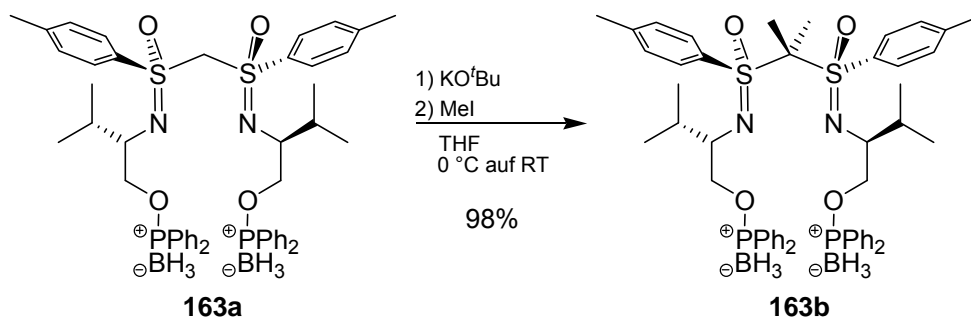
Dazu versetzte man das in THF gelöste Methylenbis(sulfoximin) **11** bei Raumtemperatur mit Triethylamin, kühlte auf 0 °C ab, gab Chlordiphenylphosphan hinzu und ließ langsam auf Raumtemperatur erwärmen (Schema 5.4).



Schema 5.4: Synthese des Liganden **163a** ausgehend von Methylenbis(sulfoximin) **11**.

Nach 18 Stunden zeigte eine dünnschichtchromatographische Kontrolle quantitativen Umsatz. Man kühlte wiederum auf 0 °C und versetzte die Lösung mit Boran-THF-Komplex. Ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nach drei Stunden vollständige Boranierung an. Die zum Schutz vor Oxidation durch Luftsauerstoff boranierten phosphinitischen Gruppen ergaben ein breites Signal im erwarteten Verschiebungsbereich von 105 ppm (referenziert gegen 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).<sup>[135]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum entsprach den Erwartungen. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung konnte der Ligand **163a** in einer sehr guten Ausbeute von 91% erhalten werden.

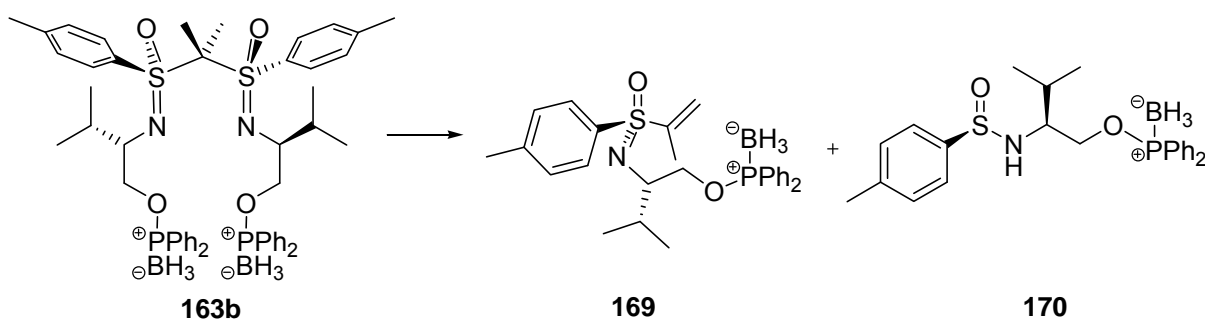
Zur Methylierung des Liganden **163a** wurde dieser in THF gelöst und mit Kalium-*tert*-butylat und Methyljodid umgesetzt. Man erhielt den geminal dimethylierten Liganden **163b** nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden und wässriger Aufarbeitung in einer nahezu quantitativen Ausbeute als farblosen Schaum (Schema 5.5).



Schema 5.5: Geminale Dimethylierung von **163a**.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der nicht aufgereinigten Substanz zeigte erwartungsgemäß das Fehlen der aciden Protonen der verbrückenden Methyleneinheit des Eduktes bei einer chemischen Verschiebung von ca. 4.8 ppm. Die neu eingeführten Methylgruppen führten entsprechend der C<sub>2</sub>-Symmetrie des Moleküls zu einem einzigen, leicht verbreiterten Singulett bei 1.8 ppm. Die chemische Verschiebung der phosphinitischen Einheiten blieb von dieser Manipulation nahezu unberührt.

Eine Lagerung des Liganden **163b** als Schaum über mehrere Wochen bei Raumtemperatur führte zu dessen Zersetzung. Wie bereits in Schema 5.3 (Kapitel 5.1.1) angedeutet erhält man ein vinylnisches Sulfoximin **169** nach Eliminierung eines Äquivalentes des entsprechenden Sulfinamides **170** (Schema 5.6). Diese Reaktion verläuft unter Retention der Konfiguration am Schwefelzentrum des Sulfinamides.<sup>[53]</sup>



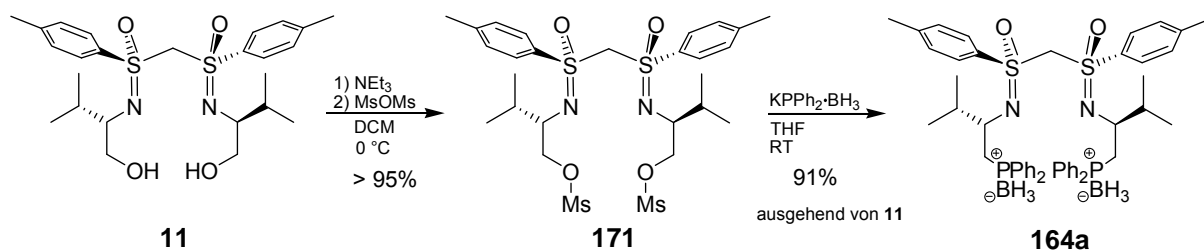
Schema 5.6: Zersetzung des Liganden **163b**.

Die Zersetzungsprodukte **169** und **170** wurden NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert.

### 5.1.2.2 Synthese der Liganden **164a** und **b**

Ebenso wie bei der Herstellung des phosphinitischen Liganden **163a** orientierte man sich bei der Einführung von phosphanischen Donorzentren in das Ligandengrundgerüst an den Erfahrungen, die man bei der Synthese der C<sub>1</sub>-symmetrischen phosphanischen *P,N*-Liganden gewonnen hatte.

Rührte man in Dichlormethan gelöstes Methylbis(sulfoximin) **11** mit Triethylamin und gab schließlich Mesylanhydrid in Methylenchlorid bei 0 °C hinzu, erhielt man nach lediglich 20 Minuten Reaktionszeit das gewünschte Produkt **171** laut <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Auswertungen in sehr guten Ausbeuten von > 95% (Schema 5.7). Auch in diesem Fall wurde auf eine säulenchromatographische Aufreinigung des Produktes verzichtet und dieses lediglich nach wässriger Aufarbeitung in der folgenden Phosphanylierungsreaktion eingesetzt.



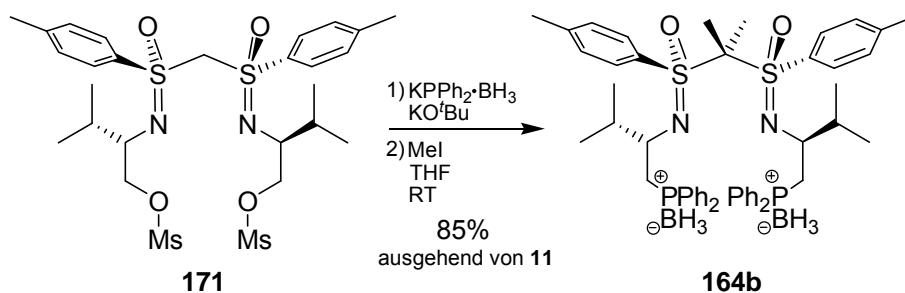
Schema 5.7: Synthese des mesylierten Bis(sulfoximin)s **171** und Umsetzung zu **164a**.

Zur Phosphanylierung wurde das mesylierte Bis(sulfoximin) **171**, gelöst in THF, mit Kaliumdiphenylphosphid-Boran-Komplex umgesetzt, den man frisch aus der Umsetzung von Diphenylphosphan-Boran-Komplex mit Kalium-*tert*-butylat herstellte. Nach 20 Minuten Reaktionszeit zeigte eine dünnschichtchromatographische Kontrolle quantitativen Umsatz. Der Ligand **164a** konnte nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung in einer sehr guten Gesamtausbeute von 91% ausgehend von dem geminalen Bis(sulfoximin) **11** erhalten werden.

Zur Synthese des Liganden **164b** erschien eine Kombination der sorgfältig ausgearbeiteten Vorschriften zur Herstellung des bisphosphanischen Liganden **164a** und des geminal dimethylierten bisphosphinitischen Liganden **163b** am sinnvollsten. Da der

Kaliumdiphenylphosphid-Boran-Komplex für die entsprechende Substitutionsreaktion mit Kalium-*tert*-butylat hergestellt wurde und sich Kalium-*tert*-butylat ebenfalls als sehr gute Base zur Deprotonierung des verbrückenden Kohlenstoffs erwies, sollte versucht werden, zur Phosphid-Herstellung einen Überschuss Kalium-*tert*-butylat zu verwenden. Dieser sollte es erlauben, die Substitution und die Methylierung ohne Isolation des primär gebildeten Liganden **164a** durchzuführen.

Die Synthese des Liganden **164b** gestaltete sich in der Tat als erfreulich einfach: Gab man zur Herstellung des Kaliumdiphenylphosphid-Boran-Komplexes einen vierfachen Überschuss an Kalium-*tert*-butylat, so konnte nach Zugabe des Bis(mesylat)es **171** und einstündiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur, direkt Methyliodid in die Reaktionslösung gegeben werden, worauf eine dünnschichtchromatographische Kontrolle bereits nach 15 Minuten Reaktionszeit eine doppelte Methylierung des verbrückenden Kohlenstoffatoms anzeigte (Schema 5.8).



Schema 5.8: Umsetzung von mesyliertem Bis(sulfoximin) **171** mit Kaliumdiphenylphosphid-Boran-Komplex und Methyliodid.

Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung konnte der Ligand **164b** in einer Ausbeute von 85% erhalten werden. Diese Ausbeute ist ausgehend vom Bis(sulfoximin) **11** berechnet, da, wie bereits erläutert, nach der Herstellung des dimesylierten Produktes **171** lediglich eine wässrige Aufarbeitung erfolgt und das erhaltene Rohprodukt als solches weiter verwendet wird.

Sowohl von Ligand **164a** als auch von Ligand **164b** konnten nach langsamen Abdampfen des Lösungsmittels Kristalle erhalten werden, die den Kriterien einer Einkristallstruktur-Analyse genügten. Die erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 5.1 zu sehen.

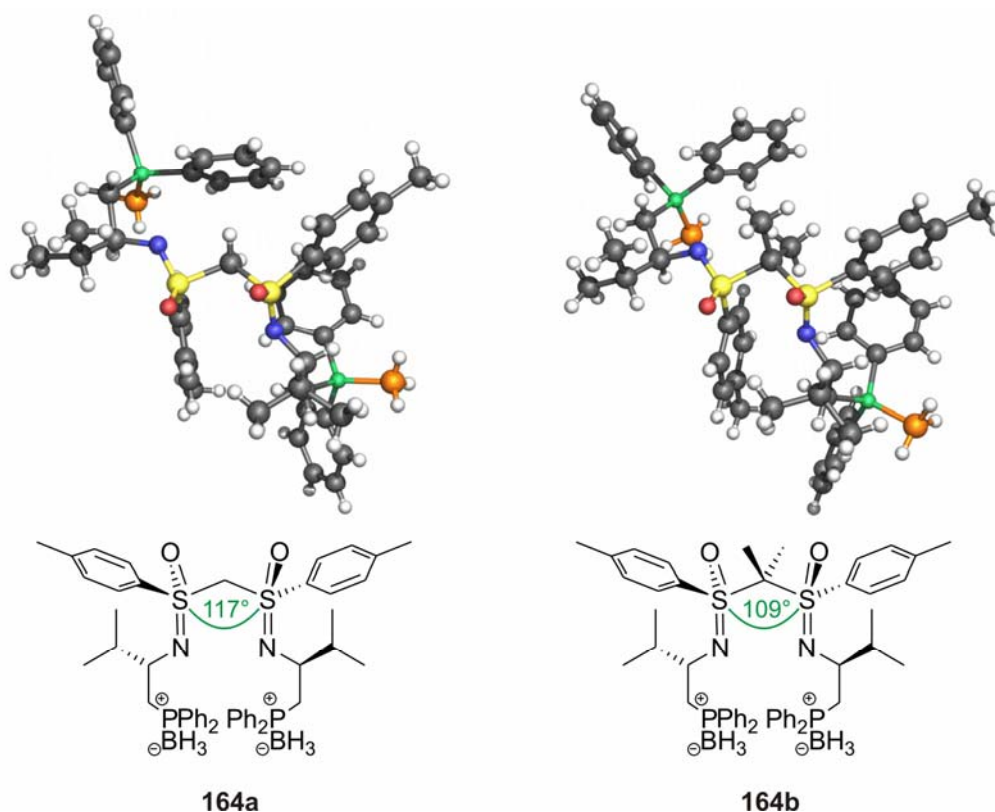


Abbildung 5.1: Kristallstrukturen und Strukturformeln der Liganden **164a** und **164b**. Schwarz: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; blau: Stickstoff; gelb: Schwefel; grün: Phosphor; orange: Bor.

Beim Vergleich der Kristallstrukturen fällt ein Unterschied in den S-C-S-Bindungswinkeln auf: Im Falle des Liganden **164a** beträgt dieser 117 °; ähnliche Bindungswinkel sind bei geminal unsubstituierten Bis(sulfoximin)e unterschiedlicher Substitution in der Seitenkette gefunden worden (118 ° bei **162** R = H, X = OTBS (vergleiche Schema 5.1), 121 ° bei R = H, X = Cl).<sup>[64]</sup> Die geminale Dimethylierung im Ligand **164b** führt wie vermutet zu einer Stauchung dieses Winkels auf 109 °. Die Bindungslängen zwischen dem Schwefelatom und dem verbrückendem Kohlenstoffatom liegen für beide Liganden in einem für geminale Bis(sulfoximin)e normalen Bereich von 1.77 bis 1.85 Å, die S-N-Bindungslängen mit 1.50 bis 1.52 Å ebenfalls.

## 5.2 Koordinationsverhalten der C<sub>2</sub>-symmetrischen Liganden

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, soll das Potential der C<sub>2</sub>-symmetrischen Liganden **163a,b** und **164a,b** zur selektiven Koordination von zwei unterschiedlichen Übergangsmetallen in einem Ligandensystem untersucht werden. Die hierfür notwendigen unterschiedlichen Donorpositionen werden in diesen Liganden über harte Stickstoffdonoren, die selektiv eher harte Übergangsmetalle, wie Kupfer, Zink oder Yttrium koordinieren (M<sup>1</sup> in generischem Komplex **172**, Abbildung 5.2), und über die weicheren Phosphordonoren, welche eher weiche Übergangsmetalle (M<sup>2</sup> in **172**), wie Rhodium, Palladium oder Ruthenium koordinieren, präsentiert (vergleiche auch Kapitel 3.3.1).

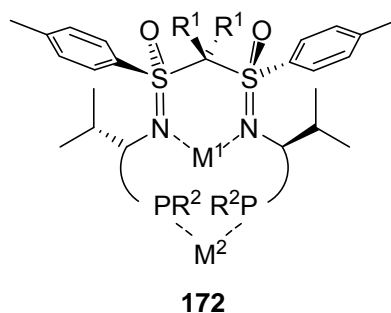


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des erhofften Koordinationsverhaltens der hergestellten Bis(sulfoximin)e gegenüber zwei unterschiedlichen Metallen M<sup>1</sup> und M<sup>2</sup>.

Um Einblicke in das Koordinationsverhalten von Bis(sulfoximin)en gegenüber einem Metall zu erhalten, welches über die *N,N*-Donoren koordiniert werden soll, können die Borangeschützten Liganden als solche eingesetzt werden. Sobald die Phosphor-Positionen als chelatisierende Einheit wirken sollen, ist eine Deboranierung der Liganden, wie sie bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben wurde, notwendig.

### 5.2.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von **164a**

Ein in katalytischer Hinsicht sehr interessantes Metall ist Titan. Vor allem nach Koordination durch verschiedene Schiff'sche-Base-Liganden über *N,N*-Donoreinheiten sind in den letzten Jahren viele monometallische Anwendungen in der asymmetrischen Katalyse beschrieben worden.<sup>[194-196]</sup> Auch von *heterobimetallischen* Schiff'sche-Base-Systemen, in

denen Titan enthalten ist, wurde berichtet (hierbei sei auf das in Kapitel 1 beschriebene, von *Börner* et al. entwickelte Titan/Palladium-Salenophos-System hingewiesen). Da zudem innerhalb des Arbeitskreises *Reggelin* sehr fundierte Kenntnisse in Bezug auf Herstellung und Umgang von titanierten Sulfoximinen und deren NMR-spektroskopische Strukturaufklärung vorhanden sind,<sup>[55, 56, 60, 197, 198]</sup> entschied man sich in ersten Versuchen der Herstellung eines *heterobimetallischen* Bis(sulfoximin)-Komplexes, Titan durch die vom Liganden präsentierten harten *N,N*-Koordinations-Positionen zu chelatisieren und den Erfolg der Koordination mittels NMR-Spektroskopie zu ermitteln (siehe Abbildung 5.3, Seite 107). Zwar gibt es in der Literatur vereinzelte <sup>47/49</sup>Ti-NMR-spektroskopische Daten unterschiedlicher Titan-Komplexe, allerdings gestaltet sich die Signaldetektion oftmals als sehr schwierig.<sup>[199]</sup> Daher sollte die Komplexierung mittels <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie verfolgt werden.

In eigenen Vorarbeiten wurde das Koordinationsverhalten von OTBS-geschütztem Bis(sulfoximin) **162** (Schema 5.1, Seite 98) gegenüber Titan-tetrachlorid (TiCl<sub>4</sub>) untersucht.<sup>[193]</sup> Dabei stellte sich heraus, dass diese sehr starke Lewis-Säure zu nicht nachvollziehbaren Reaktionen führte. In den meisten Fällen erhielt man intensiv braun gefärbte Reaktionslösungen und konnte das Ligandengrundgerüst mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nicht mehr ermitteln. Aus diesen Gründen sollte in den folgenden Versuchen auf das weniger reaktive Dichlorodisopropoxytitan (Cl<sub>2</sub>Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub>) als Titan-Quelle zurückgegriffen werden.

Neben Titan sollte auch Cadmium als mögliches Zentralatom eingesetzt werden. <sup>113</sup>Cadmium ist ein Spin-1/2-Kern mit einer natürlichen Häufigkeit von 12.26% und einer Empfindlichkeit ähnlich der von <sup>13</sup>C. Somit könnte das Problem der indirekten Messung der <sup>15</sup>N-Verschiebungen über <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N-HMBC-NMR-Spektren umgangen werden. In der Literatur sind <sup>113</sup>Cd-NMR-Untersuchungen diverser *N,N*-Ligand-Cadmium-Komplexe<sup>[200-205]</sup> beschrieben und von deren katalytischen Anwendungen<sup>[206, 207]</sup> berichtet worden, so dass man auf Vergleichsdaten zurückgreifen konnte.

Das jeweils zweite Metall, welches durch die weichen *P,P*-Donoren bidentat chelatisiert werden soll, sollte so gewählt werden, dass man ebenfalls mittels NMR-spektroskopischen Verfahren Informationen über Koordination des Metalls und Geometrie des resultierenden Komplexes erhalten kann. Daher fiel die Wahl auf Rhodium. Sowohl dessen vielfältige katalytische Aktivität als auch <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchungen diverser Phosphan-Komplexe sind in der Literatur beschrieben, so dass einschlägige Vergleichsdaten zu finden sind.<sup>[208-213]</sup> Als Rhodium-Quellen werden in der Literatur häufig Rhodium-Cyclooctadien-Komplexe verwendet. Da von diesen allerdings bekannt ist, dass sie aufgrund



der Dynamik des Cyclooctadien-(cod)-Liganden bereits bei Raumtemperatur zu meist schwer interpretierbaren <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren führen, sollten als Präkursor-Verbindungen rigidere Rhodium-Norbornadien-(nbd)-Verbindung verwendet werden.<sup>[214]</sup> Man entschied sich zur Verwendung von Rhodium(I)-Dinorbornadientetraphenylborat (Rh(nbd)<sub>2</sub>BPh<sub>4</sub>). Aufgrund der sehr guten Lagerstabilität der geminal unsubstituierten Liganden und im Vergleich zu Phosphinit-Rhodium-Komplexen vielfach häufiger beschriebener Phosphan-Rodium-NMR-spektroskopischen Strukturaufklärungen sollten diese Untersuchungen von dem deboranierten phosphanischen Liganden **d164a** ausgehen. Somit ergeben sich die Komplexe vom Typ **173** und **174** (Abbildung 5.3) als Zielstrukturen (die Gegenionen sind übersichtshalber nicht gezeigt).

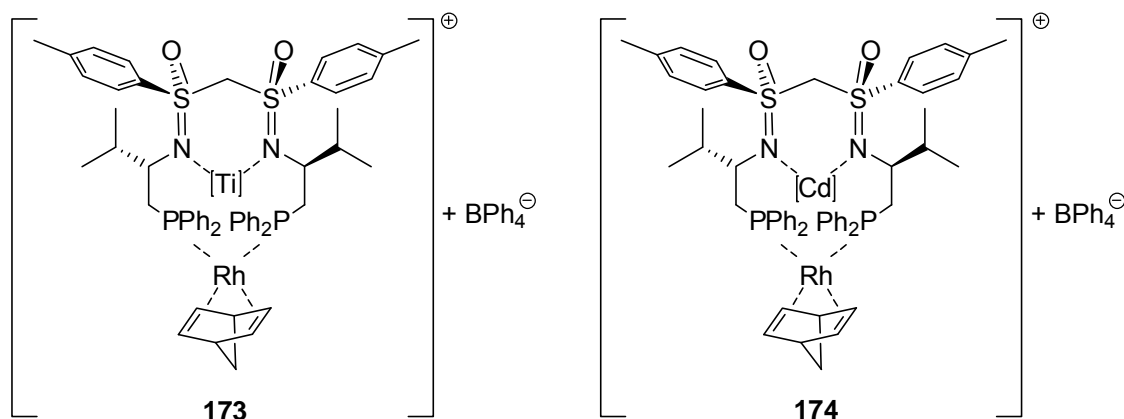


Abbildung 5.3: Generische Zielstrukturen eines *heterobimetallischen* Titan/Rhodium-Bis(sulfoximin)- (**173**) und eines *heterobimetallischen* Cadmium/Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexes (**174**). [Ti] = TiL<sub>4</sub> mit L = O<sup>i</sup>Pr/Cl<sup>-</sup>; [Cd] = CdL<sub>2</sub> mit L = I<sup>-</sup>.

Bei Herstellung dieser Komplexe erachtete man es als sinnvoll, zuerst das Metall zu dem Liganden zu geben, welches bevorzugt über die *N,N*-Donoren koordiniert wird. Somit sollte die Drehbarkeit um die S-C-S-Einfachbindungen des Liganden unterbunden werden und einer nicht gewollten dimeren Komplexierung des Rhodiums durch zwei Liganden vorgebeugt werden.

### 5.2.1.1 NMR-spektroskopische Untersuchung eines *heterobimetallischen* Titan/Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexes

Ausgehend von dem deboranierten Liganden **d164a** wurde die Koordination des Titans sowohl <sup>31</sup>P- als auch <sup>15</sup>N-NMR-spektroskopisch verfolgt. Der Verlauf der Reaktion ist in

Abbildung 5.4, inklusive der erhaltenen NMR-Spektren, strukturell dargestellt. Da keine Informationen über koordinierte Gegenionen erhalten werden konnten, sind diese in diesem Schema nicht aufgeführt. Spektrum A (Abbildung 5.4) zeigt das <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N-HMBC-NMR-Spektrum des Liganden **d164a**. Die Stickstoffatome weisen eine chemische Verschiebung von -263.2 ppm (referenziert gegen CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) auf. Versetzte man den Liganden **d164a**, gelöst in CDCl<sub>3</sub>, mit einem Äquivalent Cl<sub>2</sub>Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub> konnte lediglich ein Signal der Stickstoffatome erhalten werden. Dieses war gegenüber dem Signal des deboranierten Liganden **d164a** um 91.9 ppm auf -171.3 ppm Tieffeld-verschoben (Spektrum C). Die im Liganden **d164a** beobachteten Korrelationen zwischen H-3/H-3'-<sup>15</sup>N und H-4-<sup>15</sup>N wurden im Komplex **175** nicht mehr erhalten, dafür eine zuvor nicht detektierte Korrelation zwischen H-1 und <sup>15</sup>N. Die dramatische Verschiebung und das Vorliegen lediglich eines Signalsatzes deutet auf eine Koordination des Titans über beide Stickstoffdonoren unter Erhalt der C<sub>2</sub>-Symmetrie hin. *Eine Komplexierung des Titans durch den Liganden ähnlich Struktur 175 ist daher sehr wahrscheinlich.* Als weiteren Hinweis für eine erfolgte Koordination des Titans wurden die zum Teil deutlichen Tieffeldverschiebungen der Protonensignale gedeutet: Hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die Verschiebung der Protonen an C-2 (Struktur **d164a**, Abbildung 5.4) um immerhin 0.19 ppm (in Spektrum A nicht abgebildet). Eine eindeutige Zuordnung der etwas verbreiterten Protonen-Signale wurde über <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HSQC-NMR-Spektren sichergestellt. Erwähnenswert ist, dass sich die chemischen Verschiebungen der Phosphan-Funktionalitäten nach der Titan-Zugabe nicht änderten (vergleiche Spektren B und D). Daher kann davon ausgegangen werden, dass diese nicht an einer Koordination des Titans beteiligt sind und somit zur Koordination des zweiten Metalls uneingeschränkt zur Verfügung stehen.<sup>[122]</sup> Ligand **d164a** stellt somit ein Hybridligand des Typs 1 (Schema 3.11, Seite 39) im Sinne der Definition nach *Braunstein* gegenüber Titan dar.

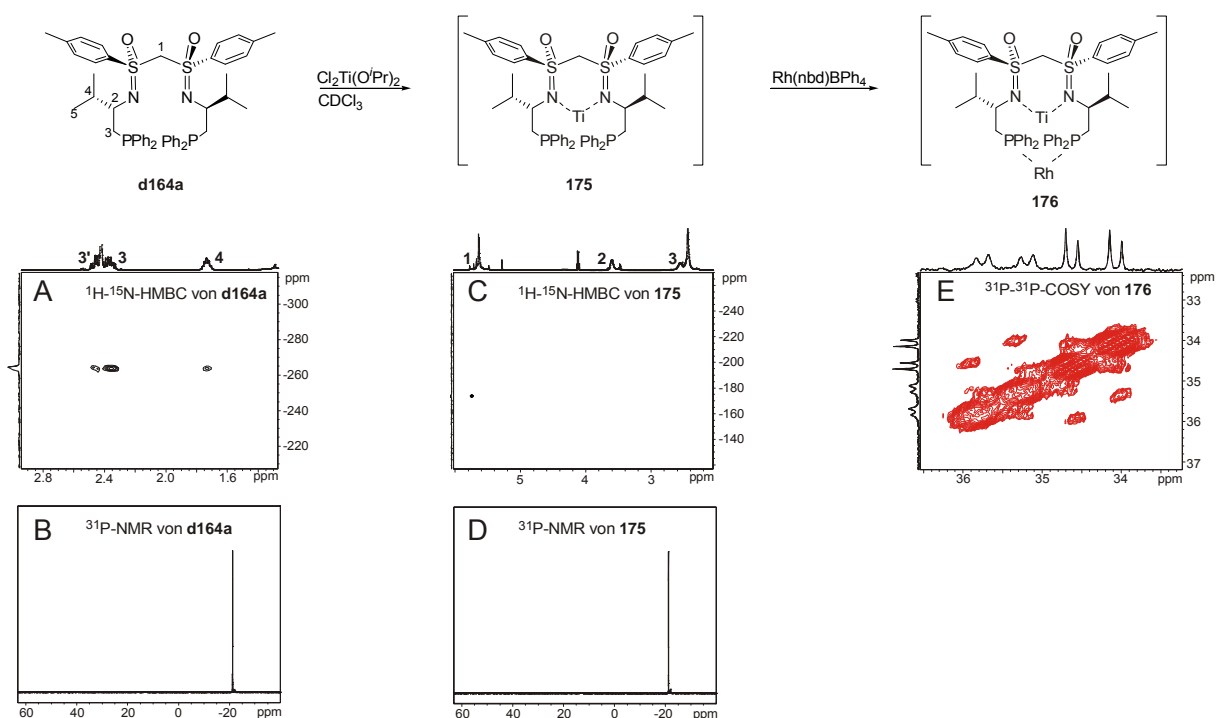


Abbildung 5.4: Reaktionsgleichung der erhofften Herstellung des Komplexes **176** und Abbildung der zugehörigen  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -HMBC-,  $^{31}\text{P}$ - bzw.  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -COSY-NMR-Spektren. A – E: Erläuterungen siehe Text.

Nach Reaktion des Komplexes **175** mit einem Äquivalent  $\text{Rh}(\text{nbd})\text{BPh}_4$  konnte merkwürdigerweise keine  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -HMBC-Korrelation mehr erhalten werden. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des möglichen Komplexes **176** weisen direkt nach der Zugabe des Rhodiums zwei sehr breite Signale bei etwa 44 und 60 ppm und ein scharfes Dublett bei 56 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 178 Hz auf (nicht gezeigt); diese Signale konnten nicht genauer zugeordnet werden. Zudem ist ein sehr stark verbreitertes Singulett bei der Verschiebung des freien Phosphors erkennbar, dessen Verbreiterung auf dynamische Koordinationsprozesse zurückgeführt wird. Nach 90 Minuten erkennt man allerdings die Bildung eines ABX-Spin-systems bei etwa 35 ppm, welches durch eine  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}$ -Kopplung aufgespalten ist. Dessen Zunahme an Intensität geht sowohl mit dem Rückgang der breiten Signale bei 44 und 60 ppm als auch der Signale bei 56 und -21 ppm einher. Nach 27 Stunden ist dieses nach Integration zu 95% die Hauptkomponente und somit das dominante Signal (Spektrum E). Der Versuch einer dünnschichtchromatographischen Trennung dieser Komponenten führte zur Zersetzung der Komplexe. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen sind nicht mit einer C<sub>2</sub>-symmetrischen Komplexierung zu vereinbaren. Die neue Verbindung weist zwei  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen auf, welche unterschiedlich zu der des freien Liganden **d164a** sind (vergleiche Spektrum B *versus* Spektrum E). Die beiden Kreuzsignale des  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -COSY-NMR-Spektrums sind durch die jeweiligen Kopplungen zu  $^{103}\text{Rh}$  aufgespalten.<sup>[215]</sup> Die  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante beträgt

30.7 Hz, die <sup>31</sup>P-<sup>103</sup>Rh-Kopplungskonstanten 112.5 und 114.4 Hz. *Dies weist deutlich auf eine cis-Koordinierung des Rhodiums durch zwei Phosphaneinheiten eines Liganden hin.*<sup>[122]</sup> Allerdings suggerieren die erhaltenen Informationen, dass sich ein erhoffter *heterobimetallischer* Komplex ähnlich **176** nicht gebildet hat.

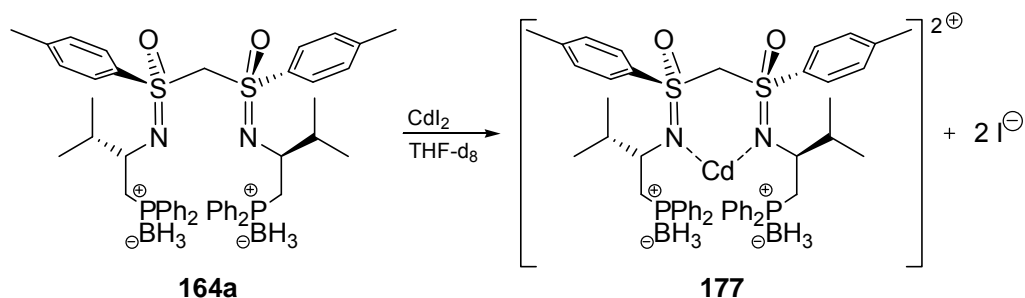
Mittels ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen der erhaltenen Reaktionslösung sollte letztlich geklärt werden, ob ein *heterobimetallischer* Ligand vorliegt. In diesen wurde allerdings lediglich die Masse eines Dichloro-Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexes gefunden. Möglicherweise wurde unter den massenspektrometrischen Bedingungen ein vorliegender bimetallischer Komplex hydrolysiert und so das Titan aus dem Komplex entfernt. Des Weiteren ist eine generelle Instabilität des Titan/Rhodium-*heterobimetallischen* Komplexes unter ESI-MS-Bedingungen denkbar, so dass seine Detektion lediglich unter vorheriger Fragmentierung zu erklären wäre.

Viele Versuche, Kristalle dieses Komplexes zu erhalten, scheiterten. Zumeist erhielt man nach Zugabe oder nach langsamen Eindiffundieren eines schlechteren Lösungsmittels zur Einleitung der Kristallisation (zum Beispiel abs. Pentan, Hexan oder Heptan) lediglich voluminöse, amorphe Niederschläge. Eine Strukturaufklärung *via* Einkristallstruktur-Analyse war somit nicht möglich.

Eine abschließende Beantwortung der Frage, ob ein *heterobimetallisches* System unter Verwendung des Liganden **d164a** realisiert werden konnte, bleibt somit offen.

#### 5.2.1.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen eines Cadmium-Bis(sulfoximin)-Komplexes

Um zu untersuchen, ob der boranierte Ligand **164a** zur Koordination von Cadmium über die Stickstoffdonoren befähigt ist, wurde der Ligand in Anlehnung an die Literatur<sup>[200]</sup> in THF-d<sub>8</sub> gelöst und mit Cadmium(II)-Iodid versetzt (Schema 5.9). Man erhielt eine klare, farblose Lösung, die nach 15 Minuten in ein NMR-Röhrchen überführt wurde und NMR-spektroskopisch untersucht wurde.



Schema 5.9: Versuche der Koordination eines Cadmium-Ions durch Ligand **164a**.

Ein Protonen-NMR dieser Probe wies bei Raumtemperatur keine Verbreiterungen und auch keine zusätzlichen Kopplungen auf. Dies verwunderte, da man  $^{113}\text{Cd}$ - $^1\text{H}$ - $^3J$ -Kopplungen auch über die Stickstoffatome hinweg nach Koordination des Cadmiums durch den Liganden erwarten sollte.<sup>[203]</sup> Ein  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -HMBC-Spektrum wies eine  $^{15}\text{N}$ -Verschiebung von -263 ppm auf, die ebenfalls charakteristisch für den nicht komplexierten Liganden **164a** ist. Aus den Ergebnissen der Komplextierungsuntersuchungen mit Titan (siehe Kapitel 5.2.1.1) kann allerdings geschlossen werden, dass nicht unter allen Umständen ein Korrelationssignal des Komplexes zu erhalten sein muss. Da  $^{113}\text{Cd}$  aufgrund seines sehr großen Verschiebungsbereiches von 900 ppm sehr sensibel gegenüber seiner Koordinationsumgebung und dynamischen Austauschprozessen ist,<sup>[203]</sup> ist davon auszugehen, dass das freie  $\text{CdI}_2$  gegenüber einem Stickstoffdonor-koordiniertem Cadmium(II)-Ion eine dramatisch unterschiedliche Verschiebungen aufweist. Erstaunlicherweise zeigte ein  $^{113}\text{Cd}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur allerdings keinerlei Signal, auch nicht das von eventuell noch vorliegendem  $\text{CdI}_2$  bei einer chemischen Verschiebung von -677 ppm (referenziert gegen eine 0.1 M  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung in  $\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>[216]</sup> Nach Erhalt dieser Ergebnisse wurde spekuliert, dass möglicherweise dieses System bei Raumtemperatur einem schnellen Austauschprozess zwischen nicht komplexierendem Liganden **164a** und  $\text{CdI}_2$  neben Komplex **177** unterliegt. Von aminischen und iminischen Cadmium-Komplexen sind schnelle Austausch-Reaktionen im Bereich der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur beschrieben worden, was diese Vermutung untermauert.<sup>[201]</sup> Sind die Austauschprozesse sehr schnell, werden die erhaltenen Signale sehr breit. Daraus resultierende Probleme bei der Signaldetektion wurden bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[201]</sup> Dies könnte eine Erklärung sein, weshalb kein  $^{113}\text{Cd}$ -NMR-Signal detektiert werden konnte.

Aus diesem Grund versuchte man durch Abkühlen der Probe auf 213 K dieses schnelle Gleichgewicht zu verlangsamen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei dieser Temperatur wies eine signifikante Linienverbreiterung auf; zudem konnte eine Tieffeld-Verschiebung einiger

Signale von bis zu 0.15 ppm erkannt werden. Aufgrund der Linienverbreiterung konnten keine eventuell vorhandenen <sup>1</sup>H-<sup>113</sup>Cd-Kopplungen identifiziert werden. In einem <sup>113</sup>Cd-NMR-Spektrum wurde allerdings ein relativ breites Signal bei 111.3 ppm detektiert. Der Verschiebungsbereich von 111.3 ppm liegt in einem typischen Bereich von aminischen oder iminischen, bidentaten *N,N*-Donor-Cadmium(II)-Komplexen.<sup>[201, 204]</sup> *Somit ist von einer Koordination des Cadmium(II)-Ions durch die Stickstoffdonor-Zentren des Liganden auszugehen.*

Trotz der geschilderten positiven Befunde stufte man die Aussichten für die strukturelle Untersuchung eines möglichen *heterobimetallischen* Bis(sulfoximin)-Komplexes unter Verwendung von Cadmium nach diesen Ergebnissen als wenig erfolgsversprechend ein. Eine schnelle Dynamik im Koordinationsverhalten des Liganden gegenüber Cadmium führt zu der Schwierigkeit, dass es nach Zugabe eines zweiten Metalls zu einer Konkurrenzsituation kommen kann: Koordinieren die Stickstoffdonoren kein Cadmium, stehen sie potentiell auch zur Koordination des weiteren Metalls zur Verfügung. Somit könnte das zweite Metall die bidentate *N,N*-Donor-Tasche blockieren oder aber in einer *N,P*-Chelatzange koordiniert werden. In beiden Fällen wird die Bildung eines einheitlichen, *heterobimetallischen* Komplexes unwahrscheinlich.

Da man aus eigenen Vorarbeiten wusste, dass Kupfer-Ionen sehr gut von Bis(sulfoximin)en koordiniert werden<sup>[64, 193]</sup> und erste strukturelle Untersuchungen zu diesen vorlagen, sollte in folgenden Versuchen die Bildung eines Kupfer/Rhodium-*heterobimetallischen* Bis(sulfoximin)-Komplexes untersucht werden. Die erwähnten Voruntersuchungen gingen von Kupfer(II)-Verbindungen aus, so dass aufgrund des in NMR-Spektren störenden paramagnetischen Einflusses von Kupfer(II)-Ionen anfangs auf NMR-spektroskopische Untersuchungen verzichtet wurde. Das Koordinationsverhalten der neuen Liganden sollte anhand von massenspektrometrischen Messungen untersucht werden. Diese Ergebnisse werden im Folgenden präsentiert und diskutiert.

### 5.2.2 Koordinationsverhalten von 164a gegenüber Kupfer und Rhodium

Dass Kupfer ein katalytisch sehr interessantes Metall ist, wurde in einigen Übersichten herausgehoben.<sup>[217-221]</sup> Vor allem nach Ligandierung durch asymmetrische *N,N*-Liganden sind viele Anwendungen in der asymmetrischen Übergangsmetall-Katalyse beschrieben

worden.<sup>[222-224]</sup> In Kapitel 1 wurden bereits Bis(oxazolin)- (**6**) und Bis(sulfinyl)imidoamidin Liganden (**15**) erwähnt. Aspekte, die zur Wahl von Rhodium als zweites Metall in einem *heterobimetallischen* Komplex führten, wurden bereits in Kapitel 5.2.1 erläutert. Daher sollte ein *heterobimetallisches* Kupfer/Rhodium-System ein sehr interessantes Komplexsystem für die asymmetrische Katalyse darstellen.

Wie bereits geschildert, konnte in eigenen Vorarbeiten nach Umsetzung von OTBS-geschütztem Bis(sulfoximin) **162** mit Kupfer(II)-Triflat (Cu(OTf)<sub>2</sub>) der entsprechende Kupfer-Komplex **178** erhalten werden, dessen Struktur mittels Einkristallstruktur-Analyse aufgeklärt werden konnte.<sup>[64]</sup> Die erhaltene Struktur und zur Übersicht ebenfalls die Strukturformel des Komplexes **178** sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

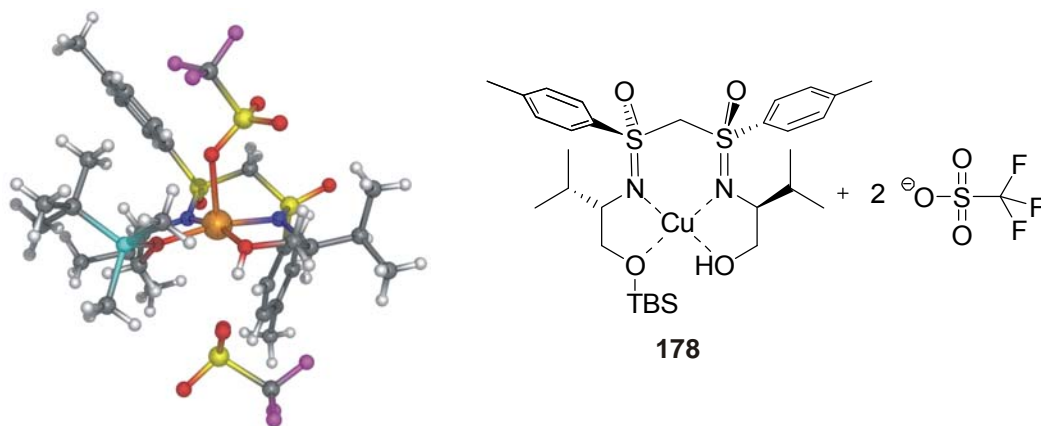
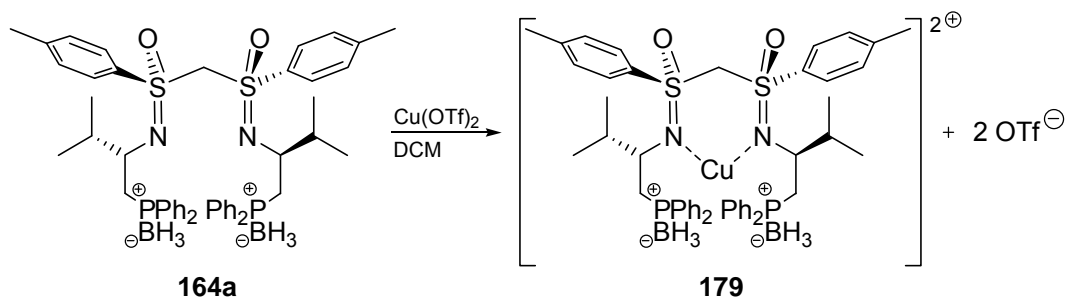


Abbildung 5.5: Kristallstruktur und Strukturformel des nach Umsetzung von OTBS-geschütztem Bis(sulfoximin) **162** mit Kupfer(II)-Triflat erhaltenen Komplexes **178**. Schwarz: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; blau: Stickstoff; gelb: Schwefel; orange: Kupfer; violett: Fluor; türkis: Silizium.

Überraschenderweise fand man eine Desymmetrisierung des Bis(sulfoximin)s bedingt durch Abspaltung eines Silylsubstituenten. Das Kupfer-Ion befindet sich in einer Chelat-tasche, gebildet aus den beiden Stickstoffatomen und den Sauerstoffdonoren. Dabei bildet sich eine leicht verzerrte, quadratisch planare Koordinationsgeometrie aus. Aus einer idealisierten Ebene steht das Kupfer-Ion um 0.233 Å heraus. Ähnliche Koordinationsgeometrien findet man in vielen Bis(oxazolin)-Komplexen wieder.<sup>[225-228]</sup>

### 5.2.2.1 Massenspektrometrische Voruntersuchungen der Koordination von Kupfer durch den Liganden **164a**

Analog der Herstellung des Kupfer-Komplexes **178** wurde in ersten Versuchen Cu(OTf)<sub>2</sub> in Methylenchlorid vorgelegt und zu dieser Suspension der Boran-geschützte Ligand **164a** zugegeben (vergleiche Schema 5.10).



Schema 5.10: Versuch zur Herstellung des Kupfer-Komplexes **179** nach Zugabe von boranisiertem Liganden **164a** zu Cu(OTf)<sub>2</sub>.

Bereits nach kurzer Zeit konnte eine leichte Grünfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden, allerdings keine Klärung der heterogenen Mischung. Auch nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur lag keine homogene Phase vor, so dass nach Absetzen der Schwebekörper die überstehende organische Phase mit einer Spritze abgesaugt wurde. Eine dünnschichtchromatographische Kontrolle dieser Phase zeigte eine sehr polare Substanz auf der Basislinie und eingesetzten Ligand **164a**. Die stark polare Verbindung wurde als gebildeter Komplex interpretiert. Da bei dünnschichtchromatographischen Untersuchungen des Kupfer-Komplexes **178** keine Zersetzung beobachtet werden konnten, legte dies die Vermutung nahe, dass der Ligand unter diesen Bedingungen nur langsam in der Lage war, das suspendiert vorliegende Kupfer zu komplexieren. Daher wurde in folgenden Versuchen zuerst das Kupfer-Salz homogen in Ethanol gelöst, worauf man eine grün gefärbte, klare Lösung erhielt. Nach Zugabe des Liganden konnte man eine stetige Entfärbung der Lösung innerhalb weniger Minuten beobachten. Letztlich lag eine lediglich fahl grün gefärbte, homogene Lösung vor. Dünnschichtchromatographische Kontrolle ließ keinen Liganden mehr erkennen, dafür eine stark polare Verbindung auf der Basislinie, was auf das Vorliegen eines nicht chromatographierbaren Komplexes hindeutete. In einer Kooperation mit Herrn Dr. *Groß* (Universität Heidelberg) konnten in ICR-FT-ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen dieser und analog angefertigter Lösungen lediglich Spuren des Edukt-Liganden gefunden werden. Die erhaltenen Spektren der ethanolischen Komplex-Lösungen zeigten in allen Fällen



zumeist drei Signale bei  $m/z$  921.32, 907.28 und 893.25; je nach Geräteparametern (z.B. der Sprühspannung) in unterschiedlichen Verhältnissen (Abbildung 5.6). Neben dem erwarteten Komplex **180** (Ion gefunden bei  $m/z$  921.32197, berechnet 921.32046) konnten die von diesem abgeleiteten einfach (**181**, Ion gefunden bei  $m/z$  907.28897, berechnet 907.28768) oder zweifach (**182**, Ion gefunden bei  $m/z$  893.25578, berechnet 893.25490) deboranierten Komplexe detektiert und eindeutig anhand der Vergleiche sowohl der gefundenen und berechneten Massen als auch der gemessenen und berechneten Isotopenverteilungen nachgewiesen werden. Die an den berechneten Isotopenmustern von **180** und **181** angezeigten Massen weichen leicht von den angegeben berechneten Massen unterhalb der Strukturformeln ab. Diese Diskrepanz tritt auf, wenn Überlagerungen möglicher Isotopologen nennenswerte Rollen spielen. Das Label am berechneten Isotopenmuster entspricht dem Schwerpunkt des Signals aus mehreren Isotopologen an dieser Stelle.<sup>[229]</sup> *Diesen Ergebnissen folgend ist von einer nahezu quantitativen Komplexierung des Kupfers durch den Liganden auszugehen.*

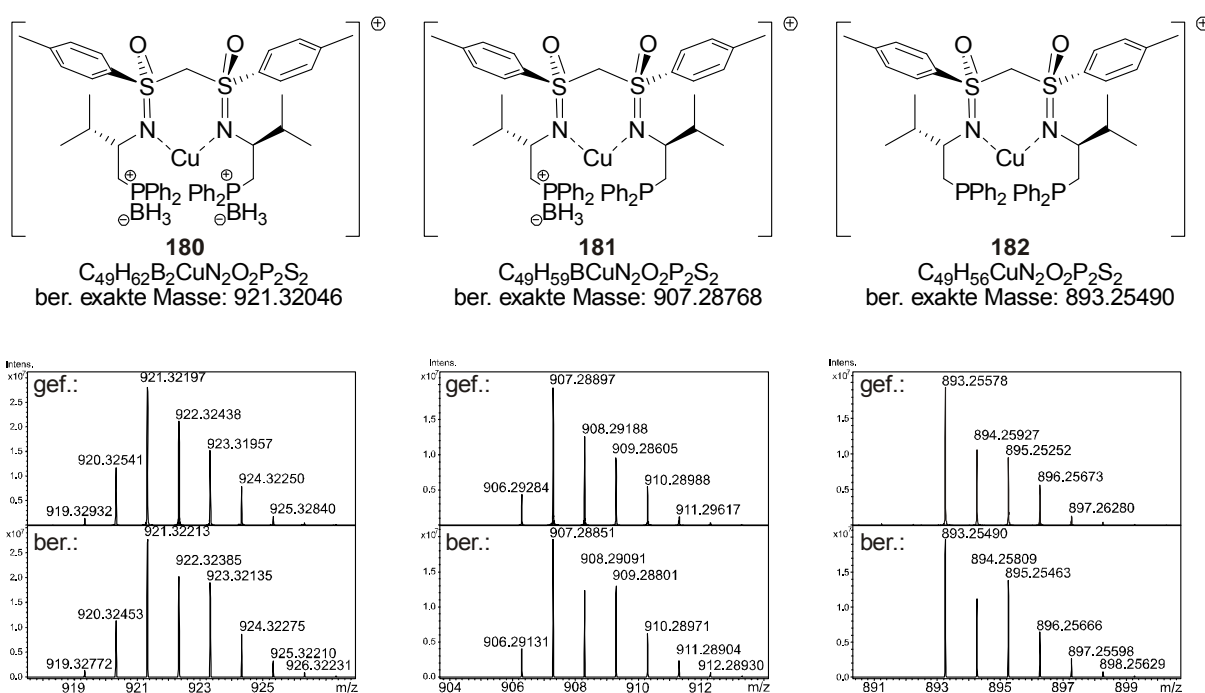


Abbildung 5.6: Gegenüberstellung der mittels ICR-FT-ESI-MS experimentell bestimmten (oberen) und berechneten (unteren) Isotopenverteilungen der erhaltenen Massen und zugeordnete Komplex-Verbindungen.

Dass boranierte Phosphane unter ESI-MS-Bedingungen zu Fragmentierungen unter Abspaltung einer BH<sub>3</sub>-Einheit neigen, ist bereits mehrfach beschrieben worden<sup>[131, 230]</sup> und konnte auch in eigenen Voruntersuchungen am boranierten Liganden **164a** beobachtet werden. Somit ist es unter dieser Voraussetzung schwierig zu beurteilen, ob es bedingt durch

die Kupfer-Koordination zu einer teilweisen Deboranierung des Liganden, ähnlich der Abspaltung einer TBS-Schutzgruppe im Komplex **178** (Abbildung 5.5), kommt.

Um zu verifizieren, ob die in Abbildung 5.6 dargestellten Komplexe nebeneinander in der Reaktionslösung vorliegen oder die Komplexe **181** und **182** lediglich durch ESI-MS-Bedingungen erzeugte Fragmente des Komplexes **180** sind, isolierte man das Ion  $m/z$  921.32 selektiv und fragmentierte dieses gezielt. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 5.7 zu sehen.

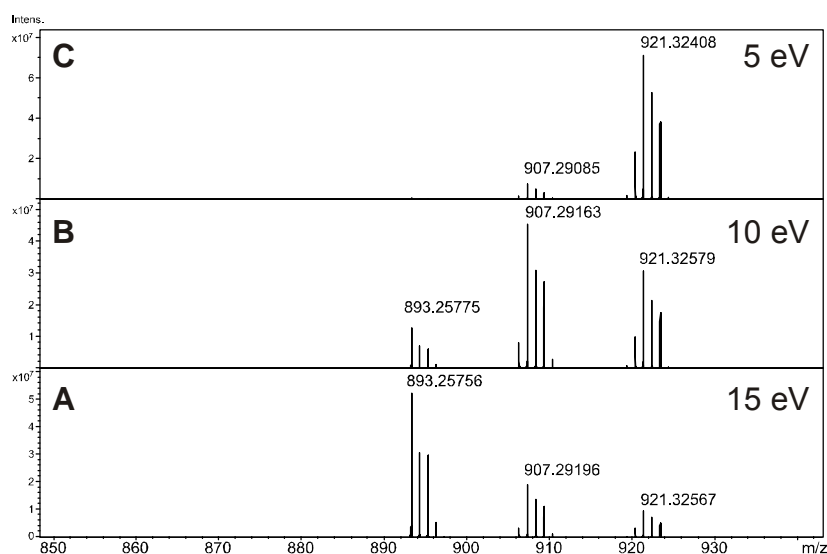


Abbildung 5.7: ESI-MS-Spektren der in Schema 5.10 gezeigten Reaktion unter Variation der Ionisierungsspannung.

In dieser Messreihe wird sehr gut ersichtlich, dass bei einer hohen Stoßenergie von 15 eV der vollständig deboranierte Komplex **182** als Hauptkomponente erscheint (Spektrum A). Verringert man die Stoßenergie auf 10 eV (Spektrum B), weisen die nicht oder nur einfach deboranierten Komplexe **180** und **181** eine deutlich höhere Intensität auf. Bei einer sehr niedrigen Energie von lediglich 5 eV gelingt es, den erhofften Komplex **180** als Hauptkomponente zu erhalten. Lediglich ein kleiner Anteil des einfach deboranierten Komplexes **181** ist in diesem Spektrum erkennbar. Daraus wird geschlossen, dass die beobachteten deboranierten Komplexe erst unter ESI-MS-Bedingungen generiert und somit keine Deboranierungsreaktion während der Komplexierung des Kupfers zu befürchten ist.

Sehr auffällig bei diesen Ergebnissen ist jedoch, dass die identifizierten Komplexe **180** bis **182** jeweils lediglich ein *einfach* positiv geladenes Kupfer-Ion enthalten! Dies konnte bereits nach der Entfärbung der Kupfer-Lösung nach Zugabe des Liganden vermutet werden, da dies ein beschriebenes Phänomen ist, wenn Kupfer(II)-Ionen in organischen Lösungsmitteln zu

Kupfer(I)-Ionen reduziert werden.<sup>[231]</sup> Aus den präsentierten ICR-FT-ESI-MS-Spektren (Abbildung 5.6) und den daraus eindeutig bestimmten Summenformeln der Komplexe ist klar ersichtlich, dass zum einen keine Gegenionen detektiert wurden und zum anderen das Ligandengrundgerüst keine Deprotonierung aufweist. Somit kann keine negative Ladung eine positive Ladung des Kupfers im Bezug auf die Gesamtladung des Komplexes neutralisiert haben. Falls ein Kupfer(II)-Ion vorläge, sollte man allerdings nach:  $m_{\text{detektiert}} = m/z$  ( $m$ =Masse des Analyten,  $z$  = Ladung) die Komplexe bei der Hälfte ihrer berechneten Masse detektieren.

Eine mögliche Erklärung dafür könnten Redoxprozesse unter ESI-MS-Bedingungen sein. Diese sind beim Austritt der Probenlösung aus der Edelstahl-ESI-Kapillare bekannt.<sup>[232]</sup> Dabei kann enthaltenes Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert werden und somit ein Elektron für die Kupfer(II)-Reduktion bereitstellen. Falls dies der Grund für die Reduktion des Kupfers sein sollte, müsste man unter Variation der Flussrate der Probenlösung eine Auswirkung auf die erhaltenen Massenspektren beobachten können. Je höher die Flussrate ist, desto unwahrscheinlicher sollte die beschriebene Reduktion sein. Um diesen Einfluss abschätzen zu können wurde die Reaktionslösung unter Variation der Flussrate injiziert (vergleiche Abbildung 5.8). Dabei stellte man hohe Sprühspannungen ein, um Auswirkungen auf den zweifach deboranierten Komplex **182** ( $m/z$  893.25) zu untersuchen.

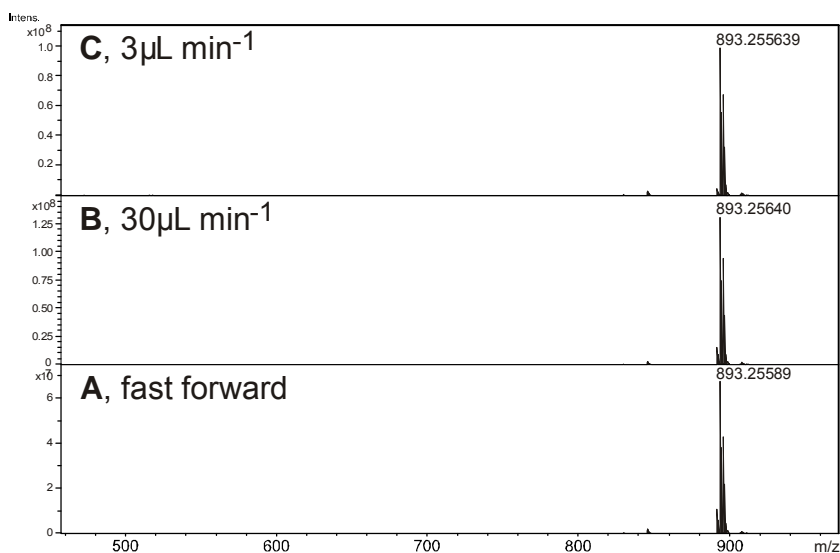


Abbildung 5.8: ICR-FT-ESI-MS-Spektren der ethanolischen Lösung des Liganden **164a** nach Zugabe von Cu(OTf)<sub>2</sub> unter Variation der Flussrate.

Eindeutig erkennbar ist, dass auch bei schnellst möglicher Probeninjektion (Spektrum A) keine Änderung des erhaltenen Spektrums gegenüber geringeren Flussraten von 30 µl min<sup>-1</sup>

(Spektrum B) oder 3  $\mu\text{l min}^{-1}$  (Spektrum C) zu beobachten ist. Daher scheint es keinen Einfluss der möglichen Eisen-Verunreinigung zu geben. Dies konnte auch nach ESI-massenspektrometrischen Untersuchung unter Verwendung einer Quarz-Kapillare bestätigt werden. Bei diesen Kapillaren ist eine Redoxreaktion sehr viel unwahrscheinlicher, da lediglich ein kleiner Teil der Spitze mit einer Edelstahl-Führungskapillare in Berührung kommt. Man erhielt vollkommen identische massenspektrometrische Ergebnisse.

Eine weitere in der Literatur beschriebene Möglichkeit der Kupfer(II)-Reduktion unter ESI-MS-Bedingungen wurde bei ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen von Aminosäuren oder Peptiden beobachtet.<sup>[233, 234]</sup> Nach intramolekularem Elektronentransfer von einer Carboxylat-Gruppe auf ein chelatisiertes Kupfer(II)-Ion wurde dessen Reduktion zu Kupfer(I) unter Decarboxylierung der Aminosäure-Kette detektiert. Solch ein Mechanismus kann im vorliegenden Komplex allerdings ausgeschlossen werden, da das Ligandengrundgerüst vollständig intakt und keinerlei Fragmentierung zu beobachten war.

Um Reduktionsphänomene der ESI-Massenspektrometrie vollständig auszuschließen, wurde die ethanolische Reaktionslösung mittels LIFDI-Massenspektrometrie (Liquid Injection Field Desorption/Ionization) untersucht.<sup>[235]</sup> Diese sehr milde Ionisierungsmethode wurde bereits mehrfach zur schonenden Analyse unterschiedlicher empfindlicher Metall-Ligand-Komplexe eingesetzt.<sup>[236]</sup> Ein großer Vorteil dieser Methode gegenüber herkömmlichen FD-Methoden besteht darin, dass die Analyten-Lösung vollständig inert auf den Emitter aufgebracht werden kann und somit Oxidationsprozesse, beispielsweise durch Luftsauerstoff oder Wasser, ausgeschlossen werden können.<sup>[237]</sup> Das erhaltene LIFDI-MS-Spektrum mit dem zugehörigen Transmissions-Ionen-Strom ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Unter diesen Bedingungen scheint die Hauptkomponente des Gemisches der vollständig deboranierte Komplex **182** zu sein ( $m/z$  893.16).

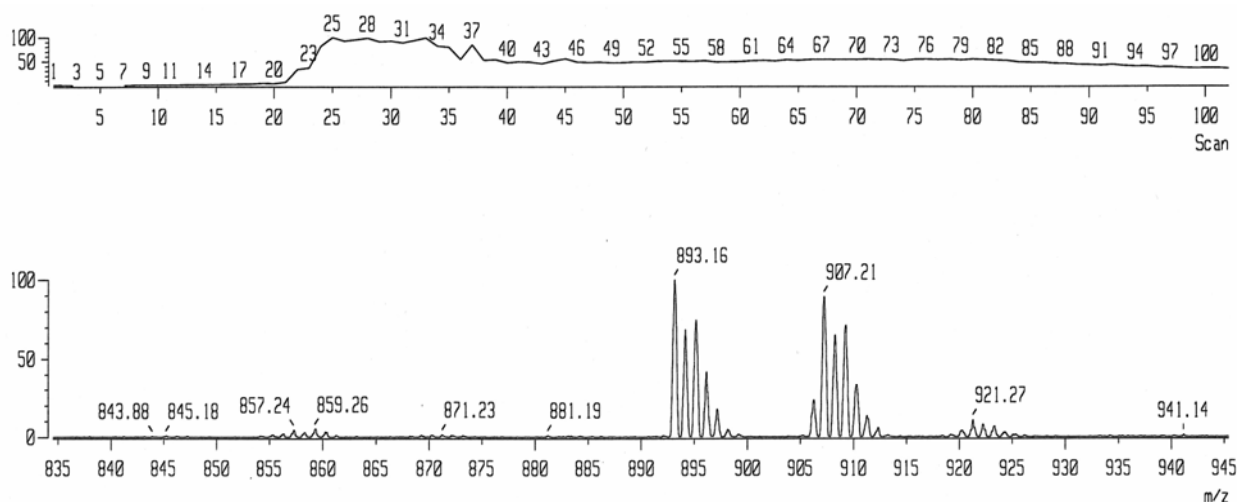


Abbildung 5.9: LIFDI-MS-Spektrum (unten, Scans 24 - 39) einer ethanolischen Lösung der Komplexmischung **180** bis **182** und zugehöriger Transmissions-Ionen-Strom (oben).

Auch hier wurden keine Gegenionen oder andere Fragmentierungen der Komplexe bzw. der Liganden detektiert. Die detektierten Massen entsprechen denen der ESI-MS-Untersuchungen. *Somit kommt man auch hier zu der Aussage, dass lediglich ein einfach positiv geladenes Kupfer-Zentralion vorliegt.* Dementsprechend kann auch ein Redoxprozess unter ESI-Bedingungen ausgeschlossen werden.

In der Literatur findet man verschiedene Hinweise darauf, dass Phosphan-Liganden unabhängig von ESI-massenspektrometrischen Einflüssen in der Lage sind, Kupfer(II)-Ionen zu Kupfer(I) zu reduzieren.<sup>[238-240]</sup> Dabei sind jedoch keine eindeutigen Aussagen treffbar, wie viel Äquivalente entsprechender Phosphan-Verbindung zugesetzt werden müssen bis eine Reduktion zu beobachten ist. Auch ist nicht immer eindeutig, worin der Redoxpartner zu suchen ist. In einigen Fällen sind oxidierte Phosphane gefunden worden, woraus abgeleitet werden kann, dass sie die entsprechenden Redoxpartner darstellten.<sup>[231, 241, 242]</sup> In anderen Fällen sind die Gründe der Reduktion lediglich spekulativ behandelt worden.<sup>[239, 240]</sup> Eine Oxidation der Phosphan-Funktionalitäten im Liganden **164a** konnte jedoch in ICR-FT-ESI-MS-Untersuchungen nicht gefunden werden. Daher muss eine andere Ursache Grund der Reduktion des Kupfers sein.

Da bekannt ist, dass sowohl das Lösungsmittel als auch Spuren von Wasser einen dramatischen Einfluss auf eine mögliche Reduktion des Kupfers haben können,<sup>[241]</sup> wurde sehr genau darauf geachtet, dass frisch destillierte und absolutierte, sowie frisch entgaste Lösungsmittel für diese Versuche verwendet wurden. Um auszuschließen, dass das gewählte

Lösungsmittel Ethanol einen externen Redoxpartner darstellte, wurde die Komplexierung von Kupfer(II)-Triflat durch den Liganden **164a** ebenfalls in THF und Benzol durchgeführt. Die ESI-Massenspektren wiesen allerdings keinerlei Unterschiede auf. *Daher kann eine Beteiligung des Lösungsmittels an der Kupfer-Redoxreaktion ausgeschlossen werden.*

Gegebenenfalls könnte auch das bisher eingesetzte Triflat-Gegenion den gesuchten Redoxpartner darstellen. Man kann spekulieren, dass ein Triflat-Anion ein Elektron auf das Kupfer(II)-Ion überträgt, dieses somit reduziert und schließlich selbst unter SO<sub>3</sub>-Abspaltung ein stabiles CF<sub>3</sub>-Radikal bildet. Daher wurden als Kupfer-Salze zudem Kupfer(II)-Acetylacetonat und Kupfer(II)-Bromid unter sonst gleichen Komplexierungsbedingungen wie unter Verwendung von Kupfer(II)-Triflat eingesetzt. *Die erhaltenen Massenspektren wiesen wiederum die bereits beschriebenen Signale auf und enthielten keinerlei Hinweis, dass es unter Verwendung dieser Gegenionen nicht zu einer Reduktion des Kupfers gekommen sein sollte.*

Versetzte man den Liganden **164a** gezielt mit Kupfer(I)-Triflat-Toluol-Komplex, erhielt man nach ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen die bereits in Abbildung 5.6 gezeigten Signale. Durch diesen Versuch konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass es sich bei den untersuchten Komplexen **180** bis **182** um Kupfer(I)-Komplexe handeln muss.

Aufgrund der Beobachtung, dass sich eine anfänglich grün gefärbte, ethanolische Lösung des Kupfer(II)-Triflates innerhalb weniger Minuten nach Zugabe des Liganden fast vollständig entfärbte, wollte man versuchen das Komplexierungsverhalten des Liganden **164a** gegenüber Kupfer nach unterschiedlichen Mischungszeiten massenspektrometrisch zu untersuchen. Möglicherweise könnte man somit Einblicke in die Geschwindigkeit der ablaufenden Redoxreaktion erhalten.

Zur Einstellung unterschiedlicher Mischungszeiten des Liganden mit dem Kupfer-Salz entschied man sich zur Verwendung eines statischen PEEK-Y-Mischers der Firma JASCO (schematische Darstellung Abbildung 5.10, PEEK = Polyetheretherketon).<sup>[243]</sup>

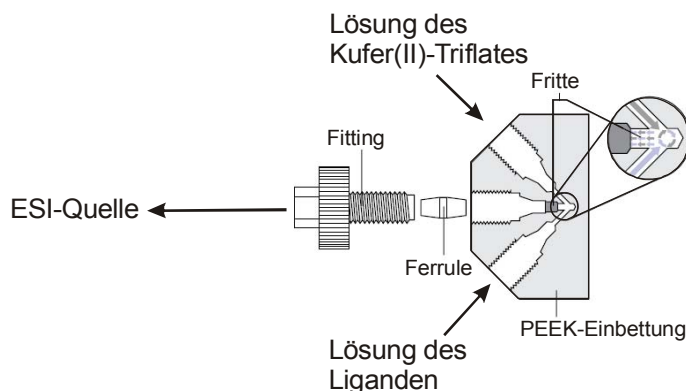


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung des zur Einstellung unterschiedlicher Mischungszeiten verwendeten Mikromischers.

Ähnliche Mikroreaktoren wurden in massenspektrometrischen Untersuchungen von reaktiven Zwischenstufen in Polymerisationsreaktionen, Radikalreaktionen und anderen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen eingesetzt.<sup>[244-251]</sup> Der Mikromischer weist lediglich eine kleine, sehr effektive Mischkammer auf; sein Gesamtvolumen beträgt etwa 3  $\mu\text{L}$ . Sowohl die Lösungen des Liganden als auch die des Kupfer(II)-Triflates wurden über herkömmliche HPLC-Kapillaren mittels fein einstellbaren Spritzenpumpen zugegeben. Die inneren Durchmesser der Kapillaren betrugen 0.25 mm. Durch Variation der eingestellten Flussraten und Länge der Kapillare zum Eingang der ESI-Quelle konnten Mischzeiten von etwa 0.8 s bis 27 s eingestellt werden. Da der Mikroreaktor online mit der ESI-Quelle gekoppelt wurde, konnten die Massenspektren nach diesen angegebenen Zeiten direkt erhalten werden. Sowohl Lösungen der beiden Reaktionspartner in Ethanol als auch in THF wurden dabei untersucht.

Wie zu erwarten stellte sich heraus, dass bei kurzen Mischzeiten mehr unkomplexierter Ligand als Kupfer-Komplex zu detektieren war. Bei langen Mischzeiten (27 s) fand man dagegen mehr Komplex als freien Ligand. Dennoch konnten selbst bei sehr kurzen Mischzeiten von wenigen Sekunden intensive Signale der bekannten Komplexe **180**, **181** und **182** (Abbildung 5.6) identifiziert werden. Wie auch in den vorherigen massenspektrometrischen Untersuchungen beschrieben, konnten allerdings keine Hinweise auf das Vorliegen einer zweifach geladenen Kupfer-Spezies erkannt werden. *Die Reduktion des Kupfer-Zentralions scheint also rasch während der Chelatisierung durch den Liganden abzulaufen.* Eine der Koordination nachgeschaltete, langsame Reduktion durch externe Redoxpartner, wie etwa Lösungsmittelmolekülen, scheint somit ausgeschlossen zu sein. In diesen Mischungsexperimenten wurde darauf verzichtet die Mischzeiten exakt so lange einzustellen, bis eine vollständige Komplexierung des Kupfers durch den Liganden

nachgewiesen werden konnte, da dies für das zu klärende Problem der Ursache der Reduktion nicht von Belang war. Aus vorherigen massenspektrometrischen Experimenten war bekannt, dass dies spätestens nach zehn Minuten der Fall war. Somit wurde eine Mischzeit (im Glaskolben) von 30 Minuten zur vollständigen Chelatisierung des Metalls durch den Liganden als ausreichend erachtet.

### 5.2.2.2 EPR-Untersuchungen der Kupfer-Reduktion

Das Phänomen der Kupfer-Reduktion sollte in Zusammenarbeit mit PD Dr. *Eichel* mittels EPR-Spektroskopie genauer studiert werden. In ersten Voruntersuchungen wurde ein Äquivalent Kupfer(II)-Triflat in Ethanol gelöst und von der erhaltenen klaren Lösung ein X-Band-EPR-Spektrum mit einem Scan bei Raumtemperatur aufgenommen. Das erhaltene Spektrum A (Abbildung 5.11) entspricht den Erwartungen.<sup>[252][253]</sup>

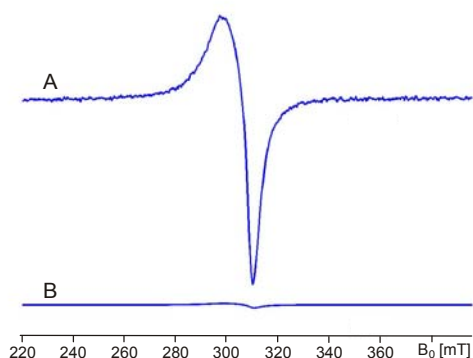


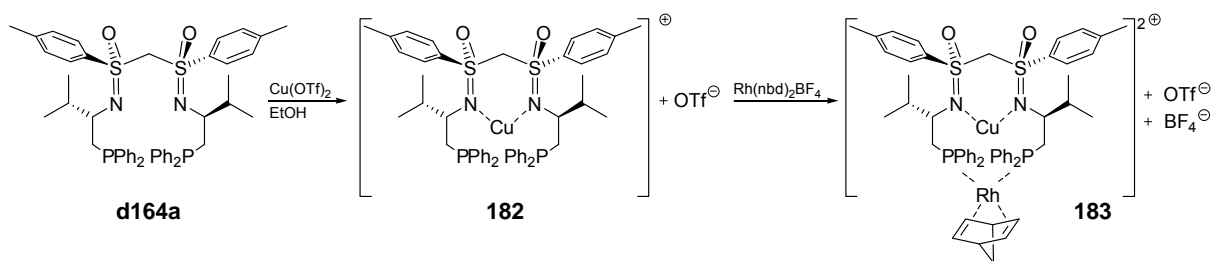
Abbildung 5.11: X-Band EPR-Spektren von Kupfer(II)-Triflat gelöst in Ethanol (Spektrum A) und nach Zugabe eines Äquivalentes des Liganden **164a** (Spektrum B).

Nach Zugabe eines Äquivalentes des Liganden **164a** wurde die Lösung wiederum vermessen. Aufgrund der geringeren Intensität des Signals wurde dieses Spektrum mit 57 Scans aufgenommen. Auswertungen ergaben, dass nach Zugabe des Liganden zu dem gelösten Kupfer(II)-Salz mehr als 95% der Kupfer(II)-Spins nicht mehr zu detektieren waren. Dieses Ergebnis wird zunächst als Hinweis für die Reduktion des Kupfers durch den Liganden gesehen. Der bislang noch fehlende Redoxpartner dieser Reduktion konnte mittels EPR-Studien bislang nicht ermittelt werden. Weitere fundierte EPR-Studien zu diesem Problem sind Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten.



### 5.2.2.3 Massenspektrometrische Untersuchung der Koordination von Kupfer und Rhodium durch den Liganden d164a

Nachdem nachgewiesen werden konnte, dass Ligand **164a** Kupfer quantitativ koordiniert, sollte untersucht werden, ob die Chelatisierung eines zweiten Metalls in diesem Komplexsystem möglich ist. Dafür wurde der Ligand **164a** nach der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Vorschrift zuerst deboraniert, schließlich in Ethanol gelöst und mit einem Äquivalent Kupfer(II)-Triflat versetzt (siehe Schema 5.11). Ähnlich den Beobachtungen nach Zugabe von Kupfer(II)-Triflat zu dem boranierten Liganden **164a** konnte auch in diesem Fall nach Versetzen des Liganden **d164a** mit dem Kupfer-Salz eine anfängliche tief grüne Färbung erkannt werden, die sich binnen weniger Minuten fast vollständig entfärbte.



Schema 5.11: Synthese des heterobimetallischen Bis(sulfoximin)-Komplexes **183**.

Ein ESI-Massenspektrum dieser Lösung zeigte nach 15 Minuten quantitative Bildung des Komplexes **182** ohne weitere Nebenprodukte. Die erhaltene Masse und das korrespondierende Isotopenmuster dieses Komplexes waren vollkommen identisch zu jenen, die man ausgehend vom boranierten Liganden **164a** nach Zugabe von Kupfer(II)-Triflat erhielt (auf Abbildung eines Übersichtsspektrums wurde daher verzichtet). *Somit kam es auch unter Verwendung des deboranierten Liganden **d164a** zu einer quantitativen Reduktion von Kupfer(II) zu Kupfer(I).* Durch dieses Ergebnis kann eine Beteiligung der Boran-Schutzgruppen an der beobachteten Reduktion ausgeschlossen werden. Selbst wenn nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung nach dem Deboranierungsschritt noch Reste DABCO-Boran in der Lösung enthalten sein sollten, wäre eine vollständige Kupfer-Reduktion durch diese nicht erklärbar! Auch wurden keine Hinweise auf eine Oxidation der Phosphan-Einheiten erkannt, welche den fehlenden Redoxpartner darstellen könnten.

Nach 30 minütigem Rühren wurde zu der klaren, schwach fahl grün gefärbten Lösung ein Äquivalent Rh(nbd)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> als kristalliner Festkörper zugegeben (Schema 5.11). Bereits nach einer Minute Rühren war der Festkörper vollständig gelöst und man konnte einen Farbumschlag der Lösung von anfangs hellgelb zu einem braunen Farbton beobachten.

Wiederum nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde der Erfolg der Komplexierung mittels ICR-FT-ESI-Massenspektrometrie überprüft. Ein typisches Übersichtsspektrum dieser Reaktionslösung ist in Abbildung 5.12 gezeigt.

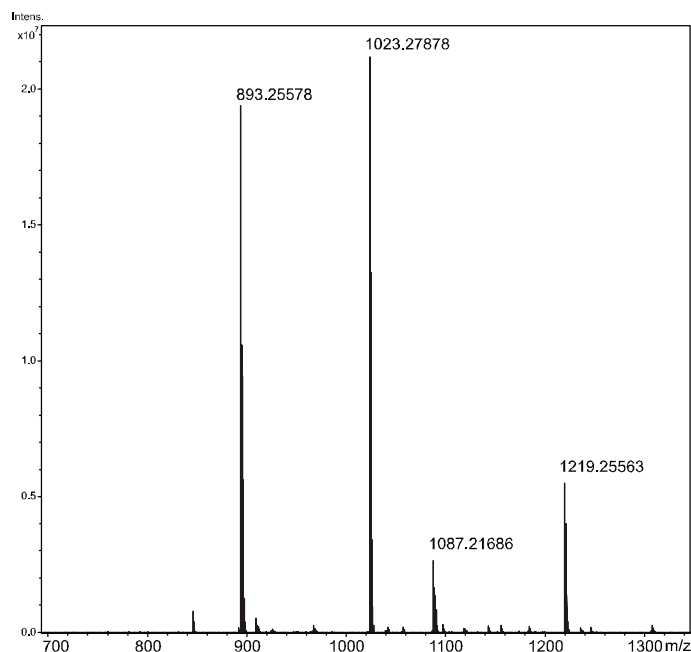


Abbildung 5.12: Repräsentatives ICR-FT-ESI-Massenspektrum einer ethanolischen Lösung des Liganden **d164a** nach Zugabe von Cu(OTf)<sub>2</sub> und Rh(nbd)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>.

Auch nach Zugabe von zwei Metallen zu dem Liganden **d164a** ist kein Signal des Edukt-Liganden bei  $m/z$  832.06 erkennbar. In diesem Spektrum dominieren vier Signale bei  $m/z$  893.25, 1023.27, 1087.21 und 1219.25. Diese Signale konnten wiederum eindeutig, anhand der Vergleiche sowohl der gefundenen und berechneten Massen als auch der gemessenen und berechneten Isotopenverteilungen und den daraus abgeleiteten Summenformeln, den in Abbildung 5.13 gezeigten Komplexen zugeordnet werden. Über die genauen Koordinationsverhältnisse kann anhand der Ergebnisse der Massenspektrometrie hier keine Aussage getroffen werden. Vor allem bei Komplex **184** sind die Koordinationspositionen des Metalls spekulativ (auch eine *N,P*-Chelatisierung des Rhodiums wäre denkbar).

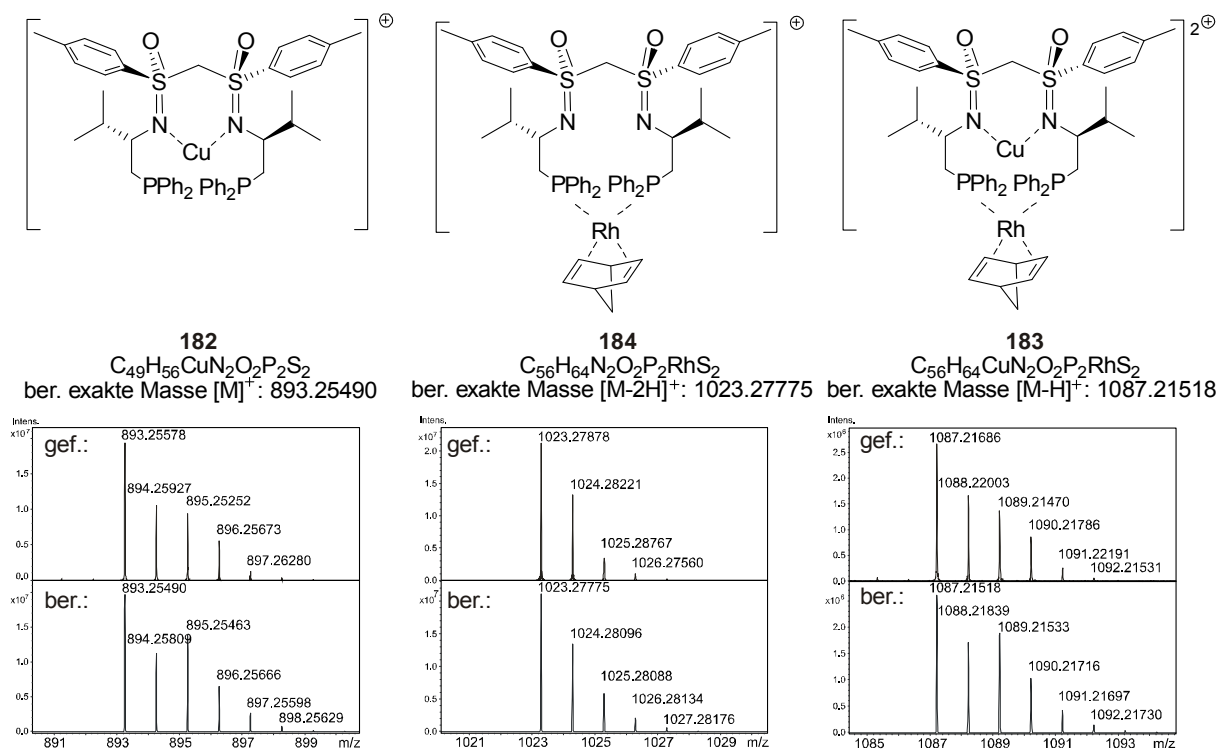


Abbildung 5.13: Gegenüberstellung der mittels ICR-FT-ESI-MS bestimmten (oberen) und berechneten (unteren) Isotopenverteilungen der erhaltenen Massen und zugeordnete Komplex-Verbindungen.

Das Signal bei  $m/z$  1219.25 wurde einem Komplex zugeordnet, der aus einem deprotonierten Bis(sulfoximin), zwei Rhodium-Atomen und zwei Norbornadien-Liganden besteht. Auf das Abbilden einer Strukturformel wurde aufgrund zu vager Strukturinformationen verzichtet. Die intensivsten Signale im Massenspektrum konnten jeweils monometallischen Komplexen zugeordnet werden: Zum einen dem bereits bekannten Kupfer(I)-Komplex **182** (Ion gefunden bei  $m/z$  893.25578, berechnet 893.25490), zum anderen einem Rhodium(I)-nbd-Bis(sulfoximin)-Komplex **184** (Ion gefunden bei  $m/z$  1023.27878, berechnet 1023.27775). Zu erwähnen ist, dass der Komplex **184** unter ESI-MS-Bedingungen Wasserstoff ( $H_2$ ) eliminiert, seine detektierte Masse sich also entsprechend verringert, somit aber keine Ladung im Komplex erzeugt oder neutralisiert wird. Ob diese Abspaltung innerhalb des Ligandengrundgerüsts oder am koordinierten Norbornadien verläuft konnte nicht geklärt werden. Das Signal mit geringerer Intensität bei  $m/z$  1087.21686 konnte eindeutig einem heterobimetallischen Komplex ähnlich **183** zugeordnet werden (berechnete Masse-H:  $m/z$  1087.21518, vergleiche Abbildung 5.13). Man kann davon ausgehen, dass in diesem Komplex ein einfach positiv geladenes Kupfer-Ion, aber auch ein Rhodium(I)-Metallzentrum vorliegen. Nach Deprotonierung des Liganden wird ein einfach positiv geladener Gesamtkomplex detektiert. Dies stellt das erste beschriebene heterobimetallische

*Komplexsystem unter Verwendung von Sulfoximinen als Liganden dar.* Analoge Untersuchungen, der in Schema 5.11 abgebildeten Reaktion in THF als Lösungsmittel, führten zu identischen Ergebnissen.

Das in Abbildung 5.12 (Seite 124) gezeigte Massenspektrum wirft allerdings Fragen auf: Massenspektrometrisch konnte nachgewiesen werden, dass eine Komplexierung des Kupfers durch den Liganden quantitativ verläuft. Durch Auffinden des Signals eines *heterobimetallischen* Komplexsystems kann davon ausgegangen werden, dass sich dieser in nicht unerheblichem Maße gebildet hat. Es ergibt sich die Frage, wie es nach quantitativer Bildung eines Kupfer-Komplexes zur Detektion des intensiven Signals des monometallischen Rhodium-Komplexes **184** kommt. Mindestens zwei Möglichkeiten kommen in Frage:

- 1) Der gebildete monometallische Kupfer-Komplex steht in einem Gleichgewicht mit einem monometallischen Rhodium-Komplex. Da man beide Komplexe in nahezu identischen Intensitäten detektiert, sind deren Bildungswahrscheinlichkeiten sehr ähnlich. Dabei ist die Bildung eines *heterobimetallischen* Komplexes eher benachteiligt, daher das wenig intensive Signal für diesen.
- 2) Als Hauptkomponente liegt ein *heterobimetallischer* Komplex vor, der während der Ionisierungsphase unter ESI-MS-Bedingungen entweder unter Verlust eines Kupfer-Ions oder unter Abspaltung des Rhodium-Ions in die Komplexe **182** und **184** zerfällt.

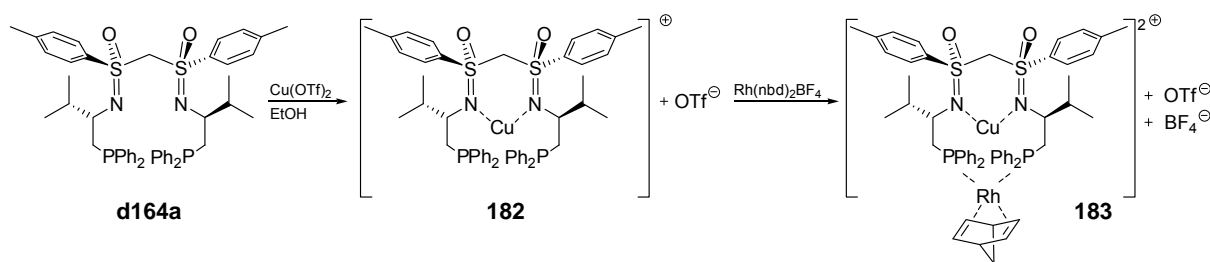
Diese Möglichkeiten konnten mittels Massenspektrometrie nicht befriedigend geklärt werden. Zu bedenken sei an dieser Stelle, dass anhand der erhaltenen Intensitäten in ESI-Massenspektren nur eine sehr vage Quantifizierung der real vorliegenden Spezies durchgeführt werden kann. Eine Aussage zu treffen, in welchem Maße sich ein gewünschter *heterobimetallischer* Komplex letztlich gebildet hat, ist somit nicht ohne weiteres möglich. Dies wäre eventuell nach fraktionierender Kristallisation vorliegender Komplexe möglich gewesen. Viele Versuche, Festkörper oder gar Einkristalle aus dieser Reaktionslösung zu erhalten, scheiterten jedoch. Meistens erzielte man nach Zugabe schlechterer Lösungsmittel, langsamen Verdampfen des Lösungsmittels und anderer Methoden lediglich ein Ausölen des Komplexes. Unter keinen Umständen konnte ein Festkörper erhalten werden. Der Erhalt von Einkristallen hätte zudem den Vorteil erbracht, dass man Fragen der vorliegenden Koordinationsgeometrien nach Einkristallstruktur-Analysen hätte beantworten können. Zwar konnte anhand der oben beschriebenen Ergebnisse die Bildung eines *heterobimetallischen* Komplexes zweifelsfrei belegt werden, allerdings bleiben strukturelle Frage offen.

Anzumerken ist, dass sowohl die Koordinierungseigenschaften der phosphinitischen Liganden **d163a** und **d163b** als auch die des geminal dimethylierten Liganden **d164b** gegenüber Kupfer(II)-Triflat und Rhodium(I)-Norbornadientetrafluoroborat ESI-massenspektrometrisch untersucht wurden. Aufgrund Mangels an Messzeit konnten keine analog den präsentierten ICR-FT-ESI-massenspektrometrischen Untersuchungen mit diesen Liganden durchgeführt werden. *Es stellte sich dennoch heraus, dass alle Liganden Kupfer(II)-Triflat koordinieren und ebenfalls zu der beschriebenen Reduktion des Kupfers führen. Von allen Systemen deutliche Hinweise erhalten werden, die die Bildung von heterobimetallischen Komplexsystemen nahe legen.*

Aus den oben genannten Gründen sollte mittels NMR-Spektroskopie die Koordination der beiden Metalle verfolgt werden in der Hoffnung, sowohl die Bildung der Komplexe quantifizieren als auch Aussagen über die Komplexgeometrien treffen zu können. Da eine Reduktion des Kupfer-Ions zu Kupfer(I) vorausgeht, sollten diese Experimente ohne Linienverbreiterungen, hervorgerufen durch den störenden Einfluss von paramagnetischen Kupfer(II), möglich sein. Diese Versuche werden im folgenden Kapitel beschrieben.

#### 5.2.2.4 NMR-spektroskopische Verfolgung der Koordination von Kupfer und Rhodium durch den Liganden **d164a**

Zuerst sollte die Komplexierung von Kupfer(II) durch den deboranierten Liganden **d164a** NMR-spektroskopisch untersucht werden. Nach Lösen des Liganden **d164a** in Ethanol wurde ein Äquivalent Kupfer(II)-Triflat als Festkörper zugegeben (vergleiche Schema 5.12). Eine mögliche Koordination des Kupfers durch die *N,N*-Donoren sollte anhand der <sup>15</sup>N-NMR-Verschiebungen des Liganden untersucht werden. Hierzu wurde nach 30 Minuten das Lösungsmittel Ethanol im Vakuum entfernt und der resultierende Rückstand in CDCl<sub>3</sub> gelöst.



Schema 5.12: Schrittweise NMR-spektroskopische Untersuchung der Bildung eines *heterobimetallischen* Bis(sulfoximin)-Komplexes **183**.

Man fand für den erwarteten Kupfer-Komplex **182** in einem <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N-HMBC-Spektrum eine <sup>15</sup>N-Verschiebung von -276 ppm (referenziert gegen CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>). Da die Gegenionen von **182** weder massenspektrometrisch noch NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnten, werden diese in Schema 5.12 und im Folgenden nicht angegeben. Verglichen mit dem nicht komplexierenden Liganden **d164a**, der eine <sup>15</sup>N-Verschiebung von -263 ppm aufweist, entspricht dies einem Hochfeldshift von 13 ppm. Ein Signal des Edukt-Liganden konnte nach Zugabe des Kupfer-Salzes nicht gefunden werden. In einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieser Lösung konnte lediglich ein Signalsatz eines weiterhin C<sub>2</sub>-symmetrischen Komplexes beobachtet werden. *Daher ist im Einklang mit den in Kapitel 5.2.2.1 geschilderten ESI-MS-Untersuchungen der Komplexbildung von einer vollständigen Chelatisierung des Kupfers durch den Liganden auszugehen.*

Parallel zu diesen <sup>15</sup>N-NMR-Experimenten wurde die Zugabe von Kupfer zu dem Liganden **d164a** ebenfalls <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die erhaltenen <sup>31</sup>P-NMR-Spektren sind in Abbildung 5.14 zu sehen. Spektrum A (Abbildung 5.14) zeigt das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des deboranierten Liganden **d164a**. Die schmale Signalform des Singulett als auch die chemische Verschiebung von -21 ppm sind typisch für Alkyldiaryl-Phosphan-Verbindungen. Nach Zugabe eines Äquivalents Kupfer(II)-Triflat und, wie oben beschrieben, Wechsel des Lösungsmittels nach CDCl<sub>3</sub>, kann man eine deutliche Verbreiterung der <sup>31</sup>P-Resonanz und zudem einen Tieffeldshift von 9 ppm zu einem Wert von -13 ppm erkennen (Spektrum B). Für strukturell ähnliche *N,N,P,P*-tetrakoordinierte Kupfer-Komplexe wurden sowohl identische Verschiebungswerte als auch ähnliche chemische Verschiebungen in der Literatur beschrieben.<sup>[241, 254]</sup> Ein Signal des Edukt-Liganden wurde nicht mehr gefunden.

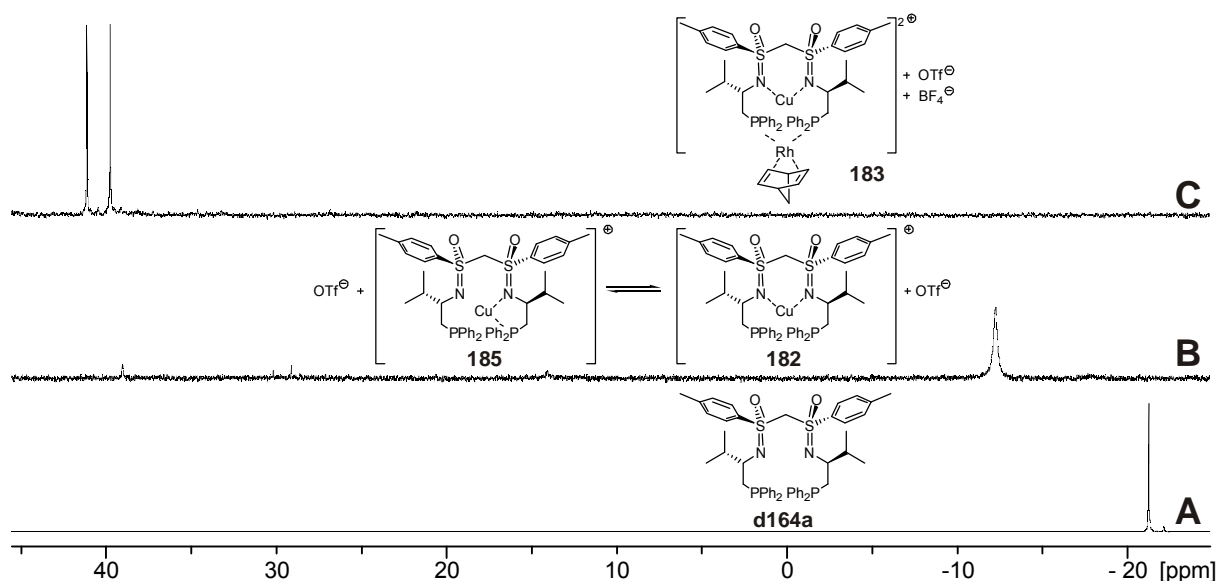


Abbildung 5.14: <sup>31</sup>P-NMR-Spektren des Liganden **d164a** (Spektrum A) und der Komplexe **182**, **185** (Spektrum B), sowie **183** (Spektrum C, alle referenziert gegen 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

Im Gegensatz zu der Koordination des Titans durch den Liganden **d164a** wird das Kupfer-Zentrum hier auch durch die Phosphordonororen koordiniert. Die erhaltene deutliche Signalverbreiterung wird auf einen dynamischen Koordinationsprozess der beiden Phosphan-Einheiten zurückgeführt (vergleiche Strukturen **182** und **185**).<sup>[255, 256]</sup> Dieser Kupfer-Komplex kann mehrere Tage ohne Schutzgas gelagert werden, ohne dass Oxidation der Phosphane beobachtet wird. Dies wird als weiterer Hinweis auf eine Phosphor-Kupfer-Koordination gewertet.

Nach dem erbrachten NMR-spektroskopischen Nachweis der Koordination des Kupfer-Ions durch den Liganden **d164a** sollte in Anlehnung an die NMR-spektroskopischen Untersuchungen eines *heterobimetallischen* Titan/Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexes (siehe Kapitel 5.2.1.1) versucht werden, nach Zugabe des zweiten Metalls eine <sup>15</sup>N-NMR-Verschiebung eines möglichen *heterobimetallischen* Komplexes zu erhalten. Somit könnte nachgewiesen werden, dass das Kupfer-Ion weiterhin durch die *N,N*-Donoren koordiniert wird. Sofern der Kupfer-Komplex **182** nach wie vor die Möglichkeit der Koordination eines zweiten Metalls über die phosphanischen Donorpositionen aufweisen sollte, müsste zudem nach Zugabe von Rh(nbd)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> ein deutlicher Shift der <sup>31</sup>P-NMR-Signale und auch eine Änderung der Multiplizität des Signals durch eine <sup>31</sup>P-<sup>103</sup>Rh-Kopplung zu erwarten sein.

Um dies zu untersuchen wurde die Komplexlösung mit einem Äquivalent Rh(nbd)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (vergleiche Schema 5.12) versetzt und nach einer Stunde zuerst ein <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N-HMBC-Spektrum

aufgenommen. Von dieser Probe konnte jedoch, ebenso wie beim *heterobimetallischen* Titan/Rhodium-Komplex, kein Korrelationssignal erhalten werden.

Die erwartete Änderung der <sup>31</sup>P-NMR-Signale konnte hingegen eindeutig nach Zugabe eines Äquivalentes Rh(nbd)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> beobachtet werden (Spektrum C, Abbildung 5.14). Man erkannte einen Übergang des breiten Signals des Kupfer-Komplexes **182** in ein schmales Dublett bei 40.4 ppm, welches eine <sup>1</sup>J<sub>P,Rh</sub>-Kopplung von 168 Hz aufweist. *Die erhaltene chemische Verschiebung und die Kopplungskonstante liegen in den typischen Bereichen von Diphosphan-Rhodium(I)-Norbornadien-Komplexen, in denen das Rhodium in einer cis-Anordnung von den Phosphan-Einheiten koordiniert wird.*<sup>[211]</sup> *Dies deutet auf eine nahezu quantitative Bildung des heterobimetallischen Komplexes 183 hin.* Hervorgehoben werden soll zudem, dass weder nicht komplexierter Ligand oder verbleibender Kupfer-Komplex, noch andere Nebenprodukte anhand der NMR-Spektren zu erkennen waren.

*Eine ESI-massenspektrometrische Untersuchung der NMR-Probe, deren Spektren in Abbildung 5.14 gezeigt sind, wies die gleichen Signale auf, wie sie zuvor in Abbildung 5.12 präsentiert wurden.* In diesen konnten intensive Signale des reinen Kupfer-Komplexes **182** und des Rhodium-Komplexes **184** neben einem weniger intensiven Signal des *heterobimetallischen* Komplexes **183** vorgefunden werden. Sollten diese Komplexe in der Reaktionslösung nebeneinander vorliegen, müsste man allerdings in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren nach Zugabe beider Metalle neben dem breiten Signal von **182** bei -12 ppm und dem Dublett des *heterobimetallischen* Komplexes **183** bei 40 ppm ein weiteres Signal für einen monometallischen Rhodium-Komplex finden. *Da dies nicht der Fall ist, kann ein zeitgleiches Vorliegen zweier monometallischer Komplexe und eines heterobimetallischen Komplexes ausgeschlossen werden!*

Mithin kann Ligand **d164a** nach Koordination eines Kupfer-Atoms als hemilabiler Ligand aufgefasst werden (vergleiche Schema 3.11, Seite 39).

Ebenso konnte eine schrittweise Bildung des *heterobimetallischen* Komplexes **183** <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Hierzu wurde Ligand **d164a** in deuteriertem Ethanol gelöst, mit einem Äquivalent Kupfer(II)-Triflat versetzt und die erhaltene Lösung <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 5.15).



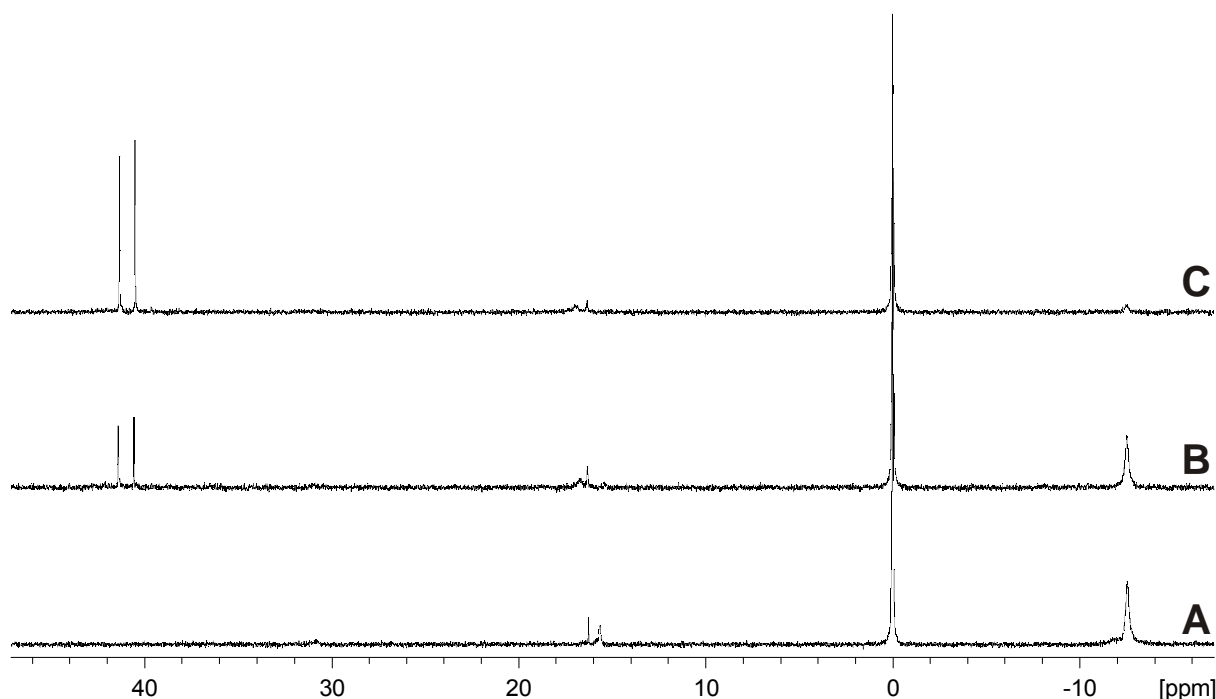


Abbildung 5.15: Erhaltene <sup>31</sup>P-NMR-Spektren nach portionsweiser Zugabe von Rh(nbd)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> zu Kupfer-Komplex **182**. Erläuterungen siehe Text.

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nach Zugabe des Kupfers (Spektrum A) entspricht den bereits geschilderten Ergebnissen (das Singulett bei 0 ppm stammt von einer 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Innenkapillare). Versetzte man diese Lösung mit lediglich 0.5 Äquivalenten Rh(nbd)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> erhält man die Signale der Komplexe **182** und **183** im Verhältnis 1:1 nebeneinander, ohne weitere Spezies identifizieren zu können (Spektrum B). Gab man zu dieser NMR-Probe weitere 0.5 Äquivalente Rh(nbd)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>, erhielt man ein zu Abbildung 5.14 (Spektrum C) analoges Spektrum. Dies unterstreicht das vorherige Ergebnis, dass in der massenspektrometrisch untersuchten Lösung des erhofften *heterobimetallischen* Komplexes keine zwei im Gleichgewicht stehende, monometallische Komplexe nebeneinander vorliegen (Kapitel 5.2.2.3), da dort lediglich ein Signal (Dublett bei etwa 40 ppm) erkannt wurde.

Sollte es nach Zugabe des Rhodium-Salzes zu dem Kupfer-Komplex **182** zu einer Verdrängung des Kupfers gekommen sein und somit das Dublett bei etwa 40 ppm lediglich von einem monometallischen Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplex stammen, müsste man nach Zugabe von Rh(nbd)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> zu dem deboranierten Liganden **d164a** ein dem Spektrum C (Abbildung 5.15) analoges <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum erhalten werden. Des Weiteren sollte eine *invertierte Zugabe* beider Metalle zu dem deboranierten Liganden **d164a** zu identischen <sup>31</sup>P-NMR- und ESI-Massenspektren führen.

Um dies zu verifizieren löste man den deboranierten Liganden **d164a** in Ethanol und gab ein Äquivalent Rh(nbd)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> hinzu. Man erhielt zunächst eine klare, gelblich gefärbte Lösung, die nach 12 Minuten eine rotbraune Färbung aufwies. In ESI-MS-Untersuchungen konnte kein freier Ligand mehr beobachtet werden, allerdings sehr viele Signale, die auf einen Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplex hindeuteten, wobei kein dominantes Signal beobachtet wurde. Nach der massenspektrometrischen Untersuchung wurde Ethanol im Vakuum entfernt, der erhaltene Rückstand in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 5.16 (Spektrum A) gezeigt.

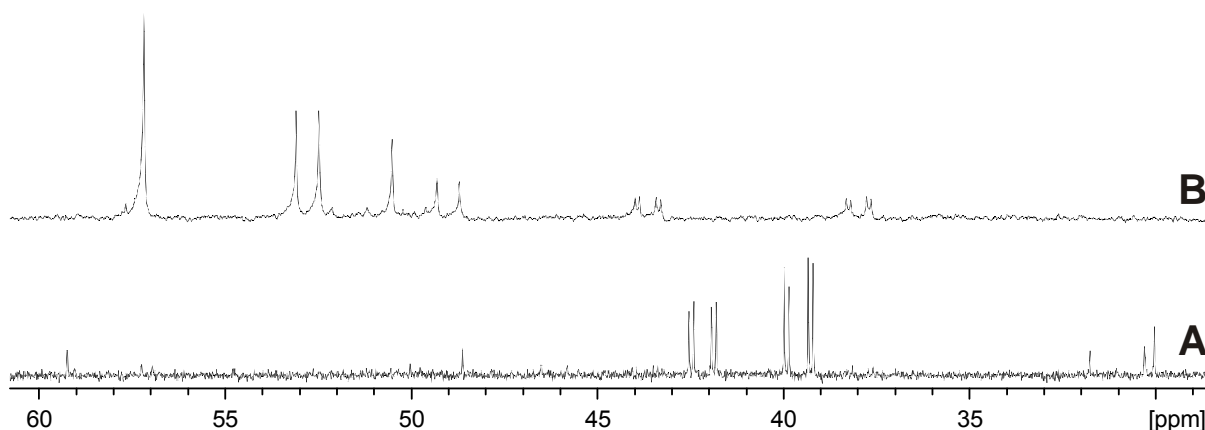


Abbildung 5.16: <sup>31</sup>P-NMR-Spektren nach inverser Zugabe der Metalle zu dem Ligand **d164a**. Spektrum A: Nach Zugabe von eine Äquivalent Rh(nbd)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>, Spektrum B: Aufgenommen nach Zugabe des Kupfer(II)-Triflates.

Das Spektrum weist zwei <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen auf, welche nicht vom freien Liganden **d164a** stammen. Die Signale erinnern an diejenige, welche man beim Titan/Rhodium-*heterobimetallischen* Komplex erhielt. Die beiden Dubletts des <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums sind durch zwei weitere Kopplungen zu <sup>103</sup>Rh aufgespalten. Die <sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P-Kopplungskonstante beträgt 26.4 Hz, die <sup>31</sup>P-<sup>103</sup>Rh-Kopplungskonstanten 122.7 und 131.4 Hz. Dies deutet auf einen nicht C<sub>2</sub>-symmetrischen Komplex hin, in dem das Rhodium durch zwei Phosphan-Einheiten in einer *cis*-Anordnung koordiniert wird.<sup>[122]</sup> Das erhaltene <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Abbildung 5.16, Spektrum A) wies keinerlei Ähnlichkeit zu den Spektren auf, die man erhielt, wenn man erst das Kupfer-Salz und anschließend die Rhodium-Verbindung zum Liganden **d164a** gab.

Zugabe eines Äquivalentes Kupfer-Triflat zu dieser Lösung führte zu einer direkten Braunfärbung (inverse Zugabe). Die Signale des zuvor beobachteten ABX-Systems verlieren deutlich an Intensität; die einzelnen Kopplungskonstanten sind nicht auszuwerten (Signale bei 38.0 und 43.6 ppm). Die dominanten Signale dieses Spektrums stellen zwei Dubletts (48.98 ppm und 52.78 ppm), die eine Kopplungskonstante von 121.2 und 127.9 Hz

aufweisen, (Abbildung 5.16, Spektrum B) und zwei Singulett (50.6 und 57.1 ppm) dar. *Sowohl der Verschiebungsbereich als auch die ermittelten Kopplungskonstanten der beiden Dubletts weisen auf eine P,N-Chelatisierung eines Rhodium-Atoms hin!*<sup>[257]</sup> Da diese Dubletts nicht in einem 1:1-Verhältnis vorliegen, kann ausgeschlossen werden, dass diese Signale von einem Komplex hervorgerufen werden. Eine genauere Zuordnung konnte allerdings nicht getroffen werden. Auch das Entstehen der Singulett bei 50.6 und 57.1 ppm konnte nicht geklärt werden. Eine ESI-massenspektrometrische Analyse erbrachte keinen Hinweis auf die Koordination des Kupfers durch den Liganden. *Wichtig festzuhalten an dieser Stelle ist, dass eine inverse Zugabe der Metalle zu dramatisch anderen Komplex-Strukturen führte, als es unter „normaler“ Zugabe mittels NMR-Spektroskopie oder ESI-Massenspektrometrie beobachtet wurde.* Da keinerlei Signal eines Kupfer-enthaltenen Komplexes in den Massenspektren gefunden werden konnte, ist davon auszugehen, dass das Rhodium alle Koordinationsstellen des Liganden blockiert hat.

*Diesen Ergebnissen folgend ist bei geeigneter Reihenfolge der Metall-Koordinierung von einer quantitativen, einheitlichen Bildung des erhofften heterobimetallischen Kupfer-Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexes auszugehen, welcher unter massenspektrometrischen Bedingungen in monometallische Komplexe fragmentiert!*

Im nachfolgenden Kapitel wird der Einsatz eines heterobimetallischen Kupfer-Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexes in der asymmetrischen Katalyse motiviert und erhaltene Ergebnisse diskutiert.

## 5.3 Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der C<sub>2</sub>-symmetrischen Liganden

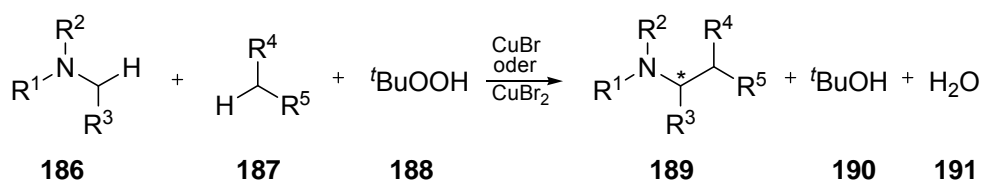
Mit dem in Kapitel 5.2.2 beschriebenen heterobimetallischen Kupfer-Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplex, ausgehend von deboraniertem Liganden **164a**, Kupfer(II)-Triflat und Rhodium(I)-Norbornadientetrafluoroborat-Komplex, sollten Katalysen durchgeführt werden, deren Effizienz durch ein kooperatives Zusammenspiel der beiden Metall-Zentren gesteigert werden kann. Man entschied sich zur Durchführung der so genannten CDC-Reaktion (cross-dehydrogenative coupling reaction), einer oxidativen Kupplungsreaktion.

Diese Reaktion wurde aufgrund der literaturbeschriebenen Hinweise auf mögliche Reaktionsmechanismen zur Durchführung einer asymmetrischen *heterobimetallischen* Katalyse als sehr geeignet eingestuft. Im Folgenden wird diese Katalyse vorgestellt, bevor die Ergebnisse der durchgeführten Katalysen beschrieben werden.

### 5.3.1 Asymmetrische CDC-Reaktion

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Kreuzkupplung zweier unterschiedlicher C-H-Bindungen von Pronucleophilen und Proelektrophilen, welche erstmals von *Li* et al. Kupferkatalysiert vorgestellt wurde.<sup>[258-260]</sup>

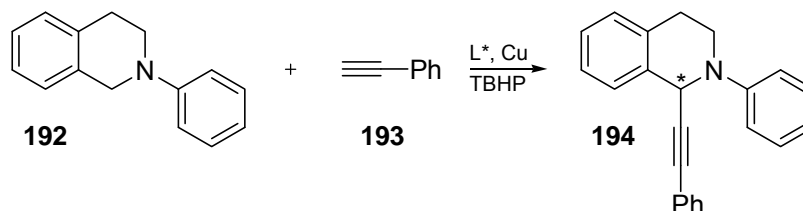
Mit dieser Katalyse ist es möglich, *sp*<sup>3</sup>-C-H-Bindungen von Proelektrophilen (**186**, Schema 5.13) zu aktivieren, welche sich in  $\alpha$ -Position zu einem Stickstoffatom befinden. Für diese Art der Reaktion setzen *Li* et al. daher meist *N,N*-Dimethylanilin<sup>[258]</sup> oder *N*-substituierte 1,2,3,4-Tetrahydroisochinoline (THIC) ein (Schema 5.13).



Schema 5.13: Stark vereinfachte Reaktionsgleichung einer CDC-Reaktion.

Die strukturelle Breite der verwendeten Pronucleophile (**187**) ist dabei viel größer als die der eingesetzten Amine: Als C-*sp*<sup>3</sup>-hybridisierte Verbindungen können Nitroalkane,<sup>[261]</sup> Malonsäureester oder Malonnitrile<sup>[259]</sup> eingesetzt werden, unter den C-*sp*<sup>2</sup>-hybridisierten Edukten konnten sie beispielsweise Indol an der 3-Position aktivieren und somit direkte Indol-substituierte Tetrahydroisochinoline herstellen.<sup>[262]</sup> Diverse Alkine, wie zum Beispiel Phenylacetylen oder auch TMS-Acetylen ließen sich ebenfalls sehr gut aktivieren.<sup>[258]</sup> In der CDC-Reaktion ist es erforderlich, dass die C-H-Bindungen sowohl des Pronucleophils, als auch die des Proelektrophils vor der eigentlichen Kupplung *in situ* hoch selektiv aktiviert werden, um z.B. Homokopplungsprodukte zu vermeiden.<sup>[259]</sup> Im Allgemeinen werden in diesen Reaktionen die Edukte (**186** und **187**) vorgelegt und zu dieser Reaktionslösung der Kupfer(I)- oder Kupfer(II)-Katalysator (meistens Kupferbromid) und *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) **188** zugegeben. Neben dem Kopplungsprodukt **189** entstehen *tert*-Butanol **190** und Wasser **191**.

Auch katalytische, enantioselektive Reaktionen wurden von *Li* et al. beschrieben. So konnten sie in einer Cu-PyBox-katalysierten Reaktion zwischen 2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin **192** (Schema 5.14) und Phenylacetylen **193** einen Enantiomerenüberschuss von 63% im Produkt **194** erhalten.<sup>[263, 264]</sup>

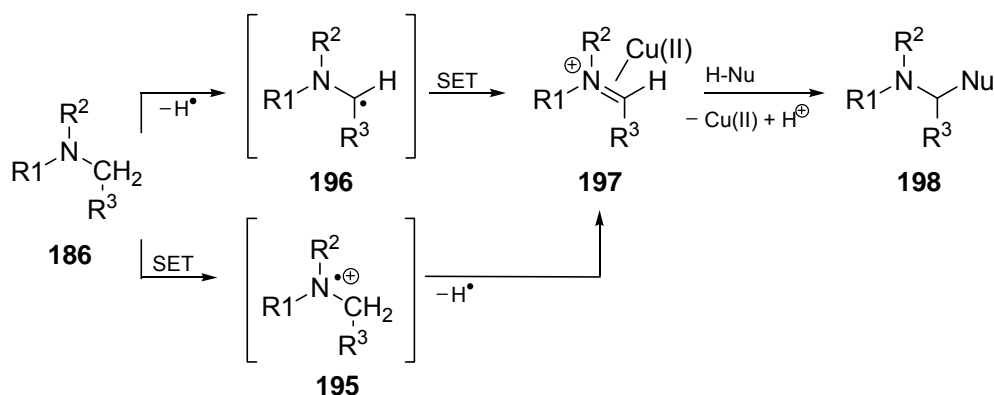


Schema 5.14: Enantioselektive CDC-Reaktion zwischen 2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin **192** und Phenylacetylen **193** nach *Li* et al.

*Li* et al. führen an, dass aufgrund ihrer experimentellen Ergebnisse in CDC-Reaktionen generell zwei mechanistische Aspekte zu beachten sind:<sup>[265]</sup>

- 1) Die Reaktion verläuft über ein Iminiumionen ähnliches Intermediat, welches über den Kupfer-Katalysator realisiert wird.
- 2) Der Angriff des Pronucleophils stellt den reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.

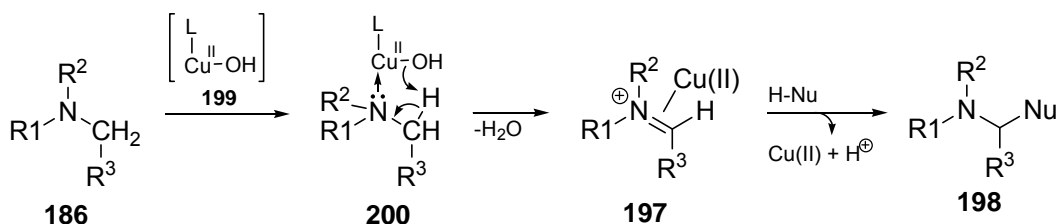
Der genaue Reaktionsmechanismus ist bislang noch nicht vollständig aufgeklärt. *Li* et al. schlagen entweder einen radikalischen oder einen ionischen Mechanismus vor.<sup>[265]</sup> Der radikalische Mechanismus ist in Schema 5.15 wiedergegeben. Als Auftaktschritt wäre die Abspaltung eines H-Radikals in **186** durch ein *tert*-Butoxyl-Radikal denkbar, welches durch die Kupfer-katalysierte Zersetzung von TBHP entstehen könnte.



Schema 5.15: Vorschlag eines radikalischen Reaktionsmechanismus nach *Li* et al.<sup>[265]</sup>

Alternativ wäre auch ein einleitender „*single electron transfer*“ (SET) möglich, der ein Aminyl-Radikal-Kation bilden würde (**195**), welches ein H-Radikal abspalten und somit **197** bilden könnte. Das entstandene  $\alpha$ -Kohlenstoff-Radikal **196** könnte ebenfalls via SET zum Iminium-Ion **197** reagieren, welches von einem koordinierenden Kupfer(II)-Ion aktiviert wird. Eine nachfolgende Kupplung mit dem zugegebenen Nucleophil würde das Produkt **198** ergeben. Bei diesem Mechanismus bleibt allerdings unklar, welcher Reaktionspartner das Elektron aufnimmt.

Bei einem ionischen Mechanismus hingegen könnte der Kupfer-Katalysator zu einem Oxy-Kupfer-Komplex **199** durch das TBHP oxidiert worden sein (Schema 5.16). Diese, nun Lewis-saure Verbindung, könnte über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom koordiniert werden, was zum Intermediat **200** führen würde. Dieses könnte nach Wasserabspaltung das bereits bekannte Iminium-Ion **197** bilden und auf analoge Weise zum beschriebenen Produkt reagieren.



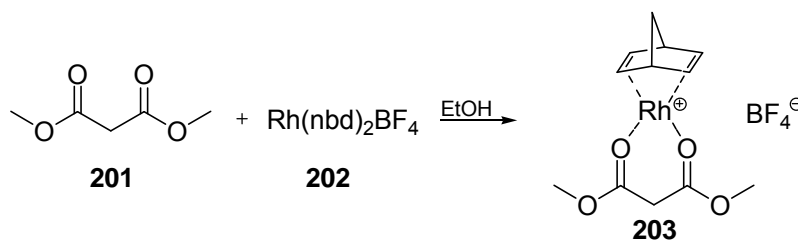
Schema 5.16: Vorschlag eines ionischen Reaktionsmechanismus nach Li et al.<sup>[265]</sup>

Diese vagen mechanistischen Vorschläge sind momentan noch Gegenstand weiterer Forschungsarbeiten.

### 5.3.1.1 Verwendung von *heterobimetallischen* Kupfer/Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexen als Katalysatoren in der CDC-Reaktion

Viele der in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Faktoren oder mechanistischen Vermutungen lassen einen erfolgreichen Einsatz eines *heterobimetallischen* Kupfer/Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexes als asymmetrischen Katalysator viel versprechend erscheinen: Da es für die Bildung des Iminium-Ions unerheblich ist, ob ein Kupfer(I)- oder Kupfer(II)-Zentrum vorliegt, ist die ungeklärte Reduktion des Kupfer-Zentralions in einem Bis(sulfoximin)-Komplex nicht von großer Bedeutung (vergleiche Kapitel 5.2). Das vom Bis(sulfoximin) chelatisierte Kupfer befindet sich in einer chiralen Umgebung, somit kann

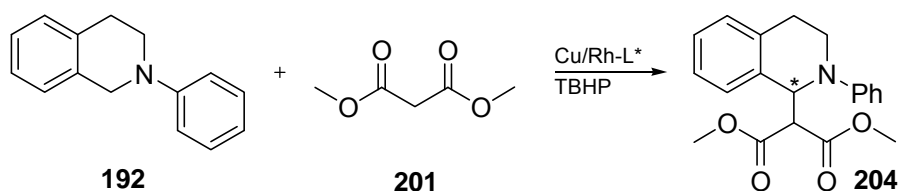
von einer selektiven Orientierung des gebildeten Iminium-Ions durch den Liganden ausgegangen werden. Iminium-Ionen, die in katalytischen Schritten durch Kupfer-Zentren koordiniert werden, sind in der Literatur beschrieben worden.<sup>[266, 267]</sup> Wie *Li et al.* diskutieren, ist der geschwindigkeitslimitierende Schritt der Reaktion der Angriff des Pronucleophils. Nach Koordination eines geeigneten Pronucleophils durch das, im *heterobimetallischen* Bis(sulfoximin)-Komplex enthaltene Rhodiumatom, könnte eine Aktivierung dieses Eduktes erreicht werden. Eine Reaktionsbeschleunigung sollte die Folge sein. Mögliche Pronucleophile können 1,3-Dicarbonylverbindungen sein. Dass solche Verbindungen durch Rhodium(I)-Ionen koordiniert werden können, wurde in der Literatur beschrieben.<sup>[268, 269]</sup> Um zu verifizieren, in welchem Ausmaß von einer Koordination eines 1,3-Dicarbonyls an ein Rhodium-Zentrum auszugehen ist, versetzte man in einem orientierenden Vorversuch Malonsäuredimethylester mit Rh(nbd)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (Schema 5.17) in Ethanol und untersuchte die erhaltene Lösung ICR-FT-ESI-massenspektrometrisch.



Schema 5.17: Herstellung eines Malonsäuredimethylester-Rhodium-Komplexes.

In den Massenspektren der Reaktionslösung konnte eine nahezu vollständige Bildung des Malonsäuredimethylester-Norbornadien-Rhodium(I)-Komplexes **203**, detektiert werden.

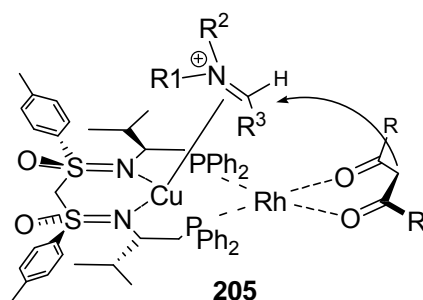
In ersten Versuchen sollten daher *N*-Phenyltetrahydroisochinolin **192** und Malonsäuredimethylester (**201**) als Edukte eingesetzt werden (Schema 5.18). Achirale Kupfer-katalysierte Reaktionen dieser Edukte wurden bereits von *Li et al.* vorgestellt. Es wurde dabei über eine Aktivierung beider Edukte jeweils über Kupfer-Zentren spekuliert.<sup>[259]</sup>



Schema 5.18: Geplante CDC-Reaktion unter Verwendung des *heterobimetallischen* Kupfer-Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexes **183** (Cu/Rh-L\*).

Eine stereoselektive CDC-Reaktion mit 1,3-Dicarbonylen wurde bisher nicht beschrieben. Bisher wurden, wie bereits erwähnt, lediglich enantioselektive Kupplungen mit Acetylen-Derivaten durchgeführt. Zwar findet man achiral katalysierte Kupplungsreaktionen zwischen allylischen C-*sp*<sup>3</sup>- und methylenischen C-*sp*<sup>3</sup>-Zentren unter Verwendung eines bimetalischen Kupfer/Cobalt-Katalysator-Gemisches, allerdings ist die Rolle der unterschiedlichen Metalle in dieser Reaktion nicht geklärt.<sup>[260]</sup>

Ein möglicher Übergangszustand, der ein kooperatives Zusammenspiel der beiden Metall-Zentren in einem Bis(sulfoximin)-Gerüst verdeutlicht, ist in Schema 5.19 dargestellt: Der *heterobimetallische* Komplex stellt für jedes der beiden Edukte ein Metallzentrum zur Koordination bereit. Über diese findet sowohl eine Präkoordination des Eduktes im Raum als auch eine Aktivierung jedes Eduktes für den katalytischen Schritt statt. Das Kupfer-Ion soll dabei zur Bildung des Iminium-Ions beitragen, das Rhodiumzentrum durch Koordinierung des 1,3-Dicarbonyls dessen Methylenprotonen acidifizieren und somit die Nucleophilie der 1,3-Dicarbonylverbindungen erhöhen.



Schema 5.19: Modellvorstellung zum Übergangszustand einer CDC-Reaktion unter Verwendung des *heterobimetallischen* Kupfer/Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexes **183** als Katalysator.

*Die hier geplante Katalyse stellt daher ein neues Konzept im Bereich der CDC-Reaktion dar:* Von einer dualen Aktivierung beider Edukte durch unterschiedliche Metallzentren, die in einem Ligandensystem chelatisiert sind, wurde bisher noch nicht berichtet.



### 5.3.1.2 Bestimmung des Umsatzes und des Enantiomerenüberschusses

Um Referenz-Protonenspektren des Katalyseproduktes **204** zu erhalten, wurde dies gemäß Literatur<sup>[259]</sup> unter Verwendung von 5 Mol% Kupfer(I)-Bromid als Katalysator und THF als Lösungsmittel hergestellt (Reaktion ähnlich Schema 5.18). In der Reaktion von *N*-Phenyl-tetrahydroisochinolin **192** und Malonsäuredimethylester **201** konnte dünnschichtchromatographisch nach einer Reaktionszeit von 14.5 Stunden nahezu quantitativer Umsatz ermittelt werden. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnten jedoch lediglich 28% des Produktes isoliert werden (Literaturangabe 72%). Während der Aufreinigung über Kieselgel scheint es zu Zersetzungsreaktionen gekommen zu sein. Die Zersetzungsprodukte konnten allerdings nicht genau identifiziert werden. Ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des sauberen Produktes ist in Abbildung 5.17 gezeigt (Spektrum A). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.<sup>[259]</sup>

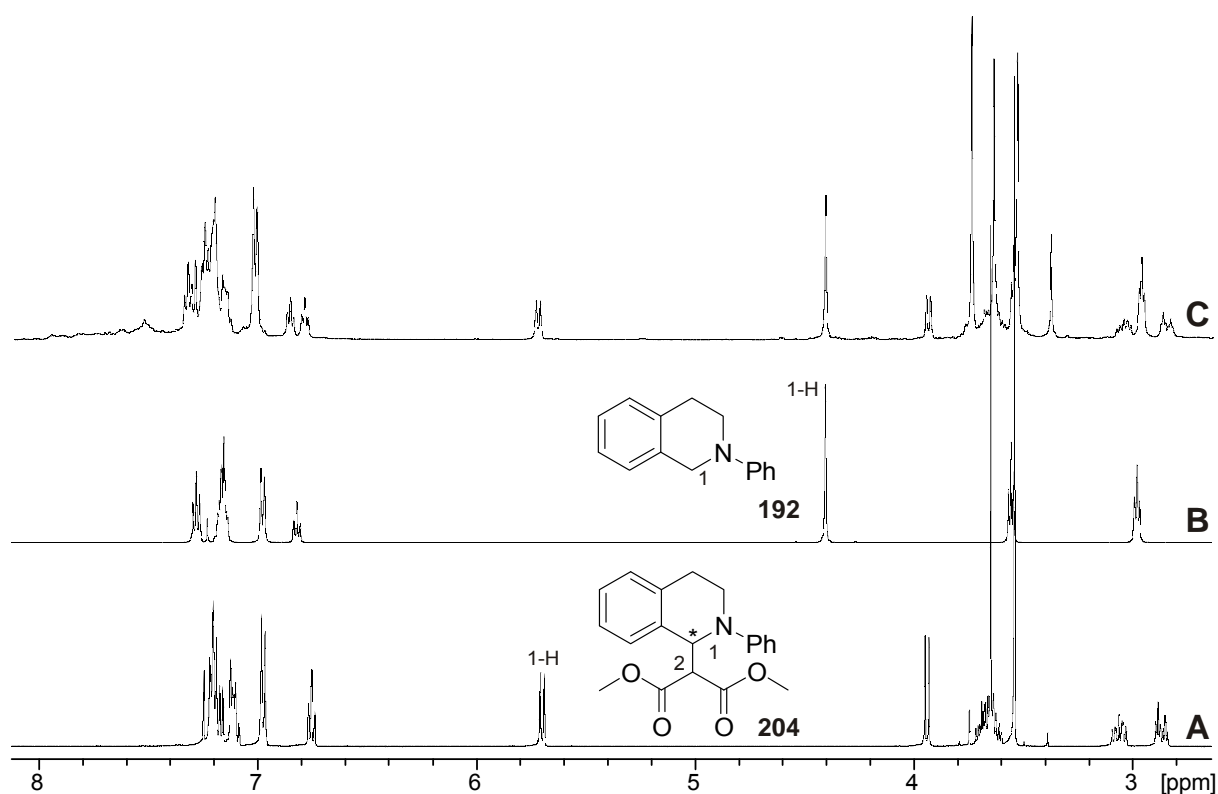


Abbildung 5.17: Ausschnitte der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Katalyseproduktes **204** (Spektrum A), des Eduktes *N*-Phenyltetrahydroisochinolin **192** (Spektrum B) und einer aufgearbeiteten Reaktionsmischung (Spektrum C).

Um Probleme wechselnder Ausbeuteverluste beim Vergleich einzelner katalytischer Reaktionen zu vermeiden, sollte versucht werden, den Umsatz der Reaktion mittels NMR-Spektroskopie zu bestimmen. Dies sollte möglich sein, da laut dünnschichtchromato-

graphischer Kontrolle keine weiteren Nebenprodukte gebildet wurden. Daher wurden die Reaktionen jeweils nach acht Stunden abgebrochen und das Verhältnis Produkt zu verbliebenem Edukt <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Dass dies ohne Probleme von überlagerten Signalen möglich ist, wird in Abbildung 5.17 verdeutlicht.

Spektrum A (Abbildung 5.17) zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Katalyseproduktes **204**, das Spektrum des Eduktes *N*-Phenyltetrahydroisochinolin ist darüber zu sehen (Spektrum B). Dass nach Aufarbeitung der Katalysereaktion eine Verhältnisbestimmung der beiden Substanzen problemlos aus der nicht aufgereinigten Reaktionsmischung erfolgen kann, ist in Spektrum C ersichtlich. Sowohl die Signale der Protonen an C-1 des Produktes **204**, als auch die Protonen an C-1 des Eduktes **192** sind ohne überlagerte Signale eindeutig zu integrieren.

Aufgrund der beobachteten Zersetzung des Produktes **204** bei der säulenchromatographischen Aufreinigung wollte man zudem den Enantiomerenüberschuss der Katalyseprodukte bestimmen, ohne das Produkt vorher aufzureinigen. Da das Katalyseprodukt **204** (Schema 5.18) bisher lediglich als Produkt von racemisch verlaufenden Katalysen in der Literatur beschrieben wurde, musste zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses eine neue Methode entwickelt werden. Ausgehend von der Tatsache, dass 1,3-Dicarbonylverbindungen meist sehr deutlich nach Zugabe von Eu(hfc)<sub>3</sub> geshiftete Signale der gebildeten Diastereomere in Protonen-NMR-Spektren ergeben, sollte dies als erste Methode genauer untersucht werden. Das *N*-phenylierte Edukt **192** (Abbildung 5.17) weist im Bereich von 4.5 bis 6.7 ppm keinerlei Signal in <sup>1</sup>H-NMR-Spektren auf, so dass man in diesem Bereich auch in einem Spektrum der nicht aufgereinigten Reaktionsmischung zu einem guten Shift-Ergebnis kommen sollte (Spektrum B, Abbildung 5.17).

Gab man zum aufgereinigten Katalyseprodukt **204** (Spektrum A, Abbildung 5.18) 5 Mol% des chiralen Europium-Komplexes Eu(hfc)<sub>3</sub> (Spektrum B), erkennt man einen erwarteten Tieffeldshift der Protonensignale an C-1 und C-2, wobei die chemische Verschiebungsdifferenz für die dann diastereotopen Protonen 1 deutlich ausgeprägter ist. Ein basisliniengetreuntes Signal liegt allerdings noch nicht vor.

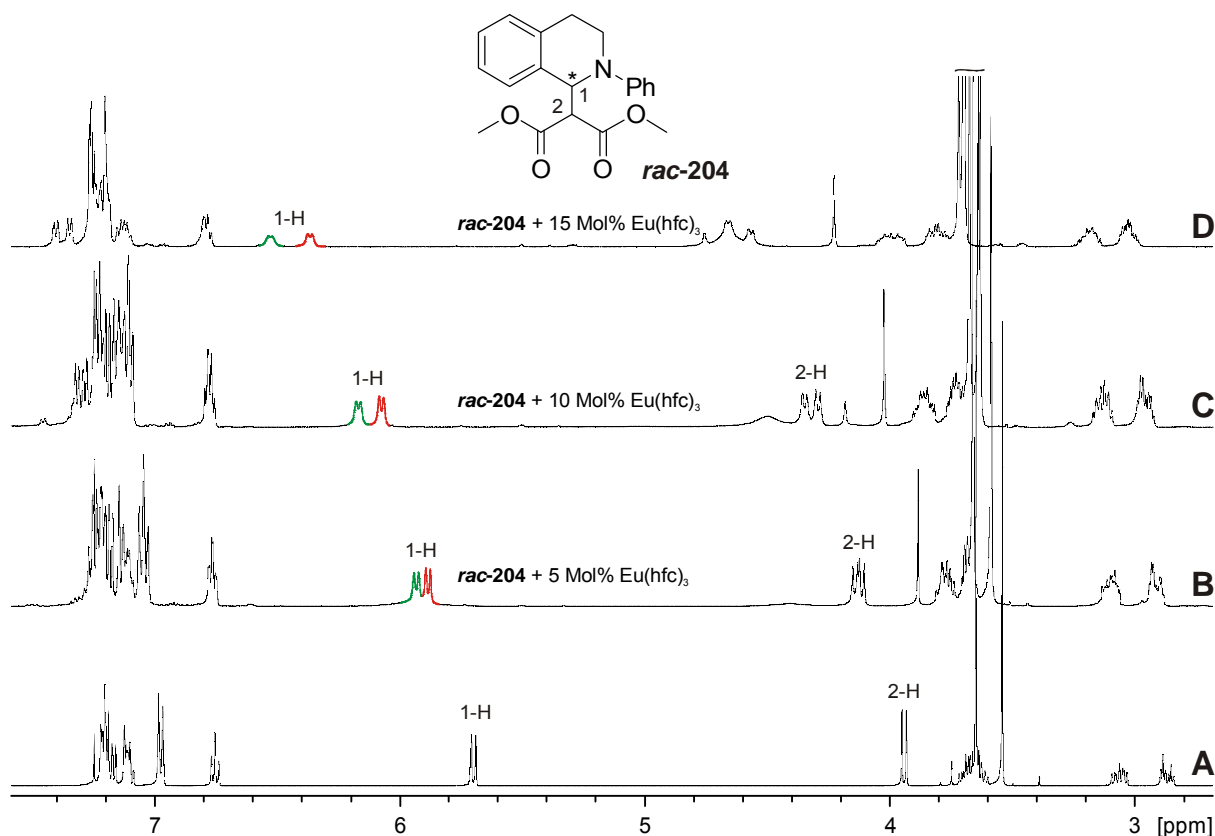


Abbildung 5.18: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **rac-204** (Spektrum A) ohne Zusatz von Eu(hfc)<sub>3</sub> sowie nach Zugabe von 5 Mol% (Spektrum B), 10 Mol% (Spektrum C) und 15 Mol% (Spektrum D) chiraalem Shift-Reagenz Eu(hfc)<sub>3</sub>.

Allerdings erhält man nach Zugabe von insgesamt 10 Mol% Eu(hfc)<sub>3</sub> (Spektrum C) Signale der Protonen an C-1, die zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses geeignet sind. Die Signale der Protonen an C-2 sind noch immer leicht überlagert und ergeben auch nach Zugabe von weiteren 5 Mol% Eu(hfc)<sub>3</sub> (Spektrum D) keine zur Integration geeigneten Signale.

Diese Analyse konnte auch problemlos angewendet werden, wenn die Katalysereaktionen nach acht Stunden keinen vollständigen Umsatz aufwiesen und die Reaktionsmischung nicht aufgereinigt wurde. Zur Berechnung der benötigten Menge an Shift-Reagenz wurde die eingewogene Menge der nicht aufgearbeiteten Reaktionsmischung als reines Produkt **204** angesehen. Eine Korrelation des Drehwertes zu den erhaltenen <sup>1</sup>H-NMR-Signalen wurde in der vorliegenden Arbeit nicht getroffen. *Es konnten somit Bedingungen gefunden werden, die sowohl die Bestimmung des Umsatzes der Reaktion als auch die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermöglichen, ohne Ausbeuteverluste durch Zersetzungsreaktionen während der Produktaufarbeitung befürchten zu müssen.*

Zur Beendigung der Testkatalysen wurde obigen Ergebnissen folgend die Lösung lediglich über eine Kieselgelfritte filtriert, um eventuell zu Linienverbreiterung führende Kupfer-Rückstände aus der Lösung zu entfernen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Als weitere Methode der Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wurde versucht, eine Trennung der Enantiomeren mittels HPLC-Analyse unter Verwendung einer chiralen Säule (Daicel Co., Chiracel OD) durchzuführen. Eine Lösung des racemischen Produktes **204** wurde in Hexan gelöst und gradientenfrei mit einem *n*-Hexan/*iso*-Propanol-Eluentengemisch (99:1 [v/v]) chromatographisch aufgetrennt. Das erhaltene Chromatogramm ist in Abbildung 5.19 gezeigt.

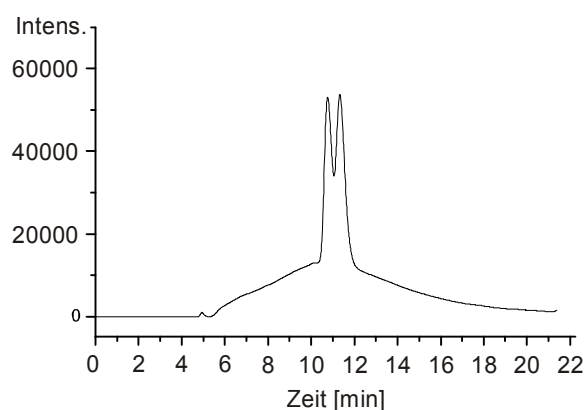


Abbildung 5.19: HPLC-Chromatogramm einer chiralen Trennung von **rac-205**.

Man erreichte unter diesen und anderen Laufbedingungen keine vollständige Basislinientrennung der beiden Enantiomere. Die ungewöhnliche Linienform der Basislinie lässt auf eine chemische Reaktion der Enantiomerenmischung schließen.<sup>[270]</sup> Da solche Reaktionen häufig zur Racemisierung von Enantiomeren-angereicherten Produkten führen, wurde auf die Anwendung dieser Analytik verzichtet.

### 5.3.2 Katalysen unter Verwendung bis(sulfoximin)ischer Liganden

#### 5.3.2.1 Kontrollversuche und allgemeine Durchführung

Vor Verwendung des neuen *heterobimetallischen* Komplexes **183** in der asymmetrischen CDC-Reaktion wurden unterschiedliche Kontrollversuche durchgeführt: Weder bei höheren Temperaturen noch bei langen Reaktionszeiten (bis zu 120 Stunden) findet ohne Zusatz eines Kupfer-Salzes eine Reaktion statt, so dass eine Hintergrundreaktion ohne Kupfer ausgeschlossen werden kann (siehe Tabelle 5.1, Seite 144, Eintrag 1). Da bekannt ist, dass diese Kupplungsreaktion auch sehr gut in polar protischen Lösungsmitteln abläuft<sup>[259]</sup> und die Charakterisierung des *heterobimetallischen* Komplexes in Ethanol durchgeführt wurde, entschied man sich, Ethanol als Lösungsmittel für die katalytischen Reaktionen zu verwenden. Das Edukt der Katalyse, *N*-Phenyltetrahydroisochinolin **192**, führte auch nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur in Ethanol trotz Anwesenheit eines basischen Stickstoffes nicht zur Deboranierung des Liganden **164a**.

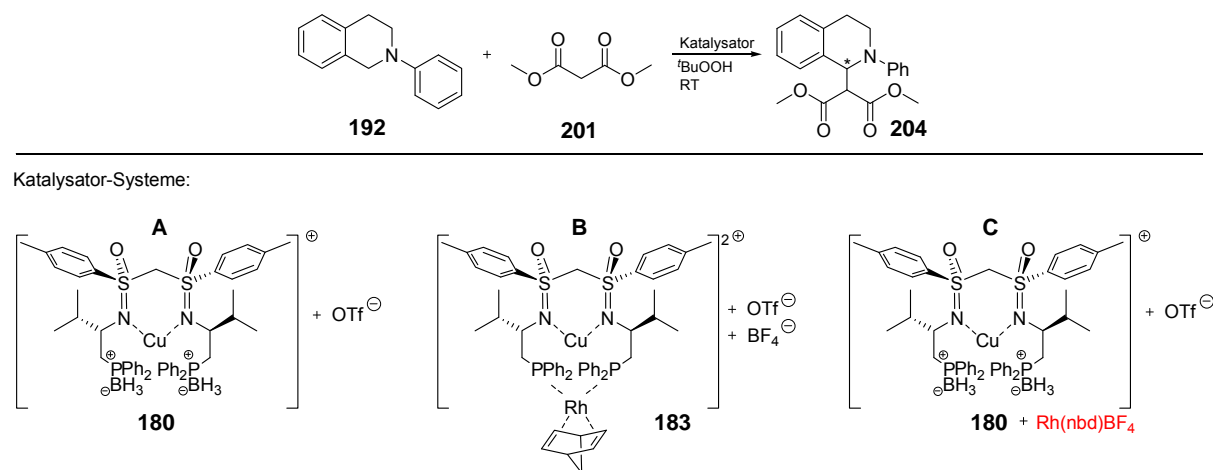
Nach diesen Kontrollversuchen wurde die katalytische Aktivität des *heterobimetallischen* Bis(sulfoximin)-Komplexes **183** in der asymmetrischen CDC-Reaktion untersucht. Dieser wurde analog der in Kapitel 5.2.2.4 (Schema 5.12) beschriebenen Reaktionen hergestellt und als ethanolische Lösungen vorgelegt. Danach wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit *N*-Phenyltetrahydroisochinolin **192** sowie Malonsäuredimethylester und nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise *tert*-Butylhydroperoxid zugegeben. Wurde zum Vergleich lediglich ein monometallischer Bis(sulfoximin)-Komplex als Katalysator eingesetzt, erfolgte dessen Herstellung analog der in Kapitel 5.2.2.1 beschriebenen Prozedur.

Im Folgenden werden zuerst die Ergebnisse der katalytischen Reaktionen vorgestellt, danach die Ergebnisse diskutiert und mögliche Übergangszustände präsentiert.

#### 5.3.2.2 Katalyse-Ergebnisse

Analog der von Li et al. beschriebenen Reaktionsführung wurde vor Einsatz des *heterobimetallischen* Bis(sulfoximin)-Komplexes zunächst der Kupfer-Bis(sulfoximin)-Komplex **180** als chiraler Katalysator in einem Verhältnis von 10 Mol% eingesetzt (Katalysator-System A, Schema 5.20). Nach acht Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktion aufgearbeitet. Das

Verhältnis Produkt zu Edukt wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (vergleiche Kapitel 5.3.1.2) zu 2.3 bestimmt (Tabelle 5.1, siehe Eintrag 2). Der erzielte Umsatz wurde als Referenz der Reaktivität der weiteren Katalysator-Komplexe herangezogen. Das erhaltene Produkt **204** wurde mit einem Enantiomerenüberschuss von lediglich 8% erhalten.



Schema 5.20: CDC-Reaktionen mit unterschiedlichen Katalysator-Systemen.

Bei Verwendung des *heterobimetallischen* Kupfer/Rhodium-Bis(sulfoximin)-Katalysators **183** (System B) erhielt man das Produkt **204** in acht Stunden nach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Auswertung in viel höherer Ausbeute. *Gegenüber der Reaktion unter Verwendung des monometallischen Kupfer-Bis(sulfoximin)-Komplexes 180 konnte eine Steigerung des Verhältnisses Produkt zu Edukt und somit eine Beschleunigung der Reaktion um den Faktor 2.5 beobachtet werden!* Der Enantiomerenüberschuss wurde ebenfalls zu 8% des gleichen Enantiomers bestimmt (Eintrag 3, Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: CDC-Reaktion zwischen *N*-Phenyltetrahydroisochinolin **192** und Malonsäuredimethylester **201** unter Verwendung von Bis(sulfoximin)en als chirale Liganden.

#	Kat.	Mol%-Kat.	T [°C]	Zeit [h]	Prod./Ed.	ee [%]
1	-	-	20	120	0	-
2	A	10	20	8	2.3	8
3	B	10	20	8	5.8	8
4	C	10	20	8	1.0	8

Diese deutliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit stellt einen ersten Hinweis dar, dass es im *heterobimetallischen* System **183** zu einem kooperativen Zusammenspiel der beiden Metallzentren gekommen ist. Um auszuschließen, dass nicht komplexiertes Rhodium in Gegenwart des Kupfer-Komplexes **182** ebenfalls zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Katalyse führt, wurde in die Reaktionslösung neben dem Katalysatorsystem **180** ein auf das Bis(sulfoximin) bezogenes Äquivalent Rh(nbd)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> zugegeben (Katalysator-System C). Komplex **180** enthält keine zur Koordination befähigten Phosphan-Einheiten, da diese Boran geschützt sind. In diesem Fall konnte allerdings *keine* Reaktionsbeschleunigung im Vergleich zur lediglich durch Komplex **180** katalysierten Reaktion beobachtet werden (Eintrag 4). Auch wurde wiederum ein Enantiomerenüberschuss von 8% ermittelt. *Somit konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass die Koordination zweier unterschiedlicher Metalle in einem chiralen Bis(sulfoximin)-Gerüst zu einer merklichen Steigerung der Reaktivität gegenüber einer monometallisch katalysierten Reaktion führt. Dies ist eines der wenigen Beispiele für ein effektives Zusammenspiel zweier Metalle, die in einem chiralen Ligandengerüst koordiniert in einer asymmetrischen, heterobimetallisch katalysierten Reaktion eingesetzt werden.*

### 5.3.2.3 Diskussion der Katalyse-Ergebnisse

Wie in Kapitel 5.2.2 belegt wurde, komplexiert der boranierte Ligand **164a** Kupfer(II)-Triflat quantitativ. Somit ist davon auszugehen, dass kein Kupfer in der Katalyse-Lösung unkomplexiert vorliegt, welches eine racemisch verlaufende Hintergrundreaktion katalysieren könnte. Da man unter Verwendung des Bis(sulfoximin)-Kupfer-Komplexes als Katalysator (Katalysator-System A, Schema 5.20, Kapitel 5.3.2.2) nach acht Stunden ein Produkt zu Edukt Verhältnis von 2.3 in der CDC-Reaktion beobachten konnte, ist diese katalytische Aktivität vollständig auf den Bis(sulfoximin)-Komplex zurückzuführen. Wenig zufrieden stellend ist der erhaltene, reproduzierbare Enantiomerenüberschuss von lediglich 8%.

Gründe für diesen schlechten Wert sind mangels mechanistischer Kenntnisse über diese Reaktion (u.a. ionischer Mechanismus *versus* radikalischem Reaktionsverlauf) schwer auszumachen. Durch die *intramolekulare Koordination* des Malonsäuredimethylesters über das Rhodium im *heterobimetallischen* Komplex (Katalysator-System B, Schema 5.20) scheint es jedoch in erhoffter Weise zur Acidifizierung des Pronucleophils Malonsäuredimethylester gekommen zu sein, was sich in einer deutlichen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit

bemerkbar macht. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen von *Li et al.*, dass der Angriff des Pronucleophils der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Weshalb freies, nicht durch den Liganden koordiniertes Rhodium zu einer Minderung der Reaktionsgeschwindigkeit führt (Katalysator-System C) ist zur Zeit noch unverstanden.

Für die Entwicklung weiterer Katalysator-Systeme dieser Art ist es unumgänglich, genauere Einblicke in Einzelschritte der zu katalysierenden Reaktion zu erhalten, um gezielt entsprechende Komplex-Systeme für diese entwickeln zu können. Dies soll in künftigen Arbeiten im Rahmen einer Kooperation mit Dr. *Klußmann* (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr) verwirklicht werden. Sehr wichtig zur Umsetzung mechanistischer Erkenntnisse auf reale Liganden-Systeme ist dabei eine große strukturelle Variabilität des Liganden-Grundgerüsts und dessen konstitutionelle Stabilität.

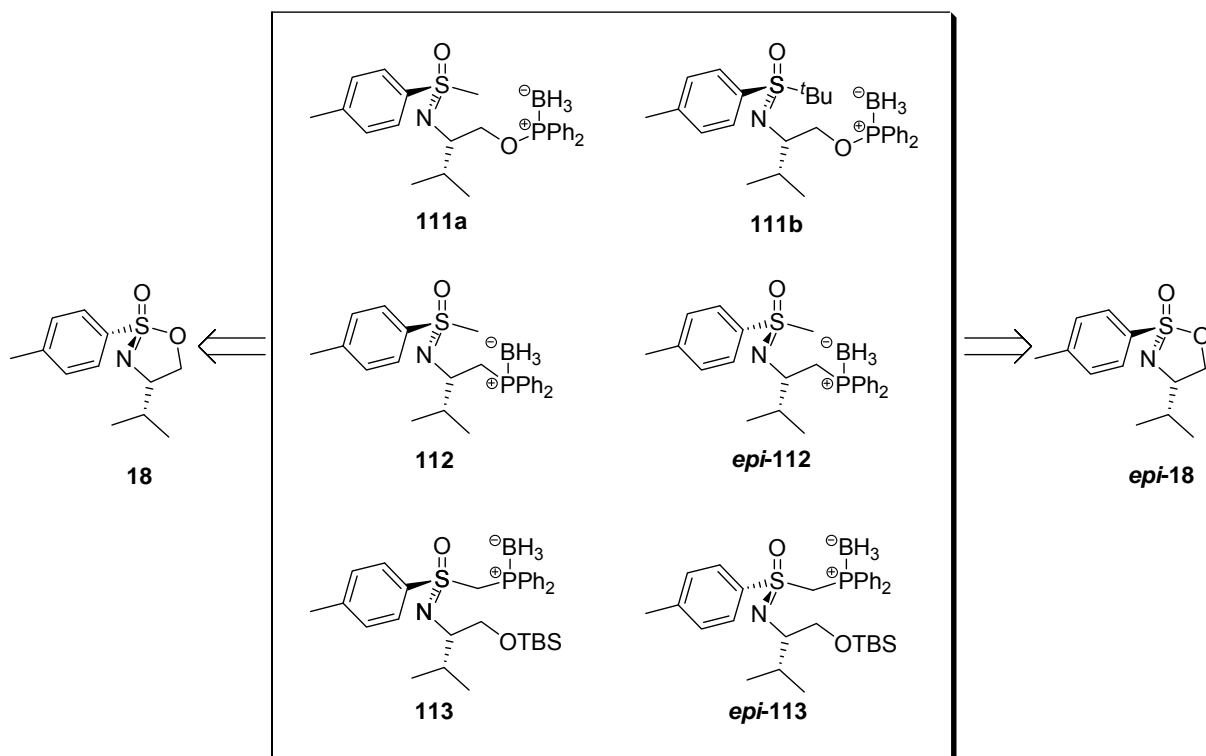


## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von cyclischen Sulfoximinaten, welche im Arbeitskreis *Reggelin* erstmals synthetisiert wurden, sollten  $C_1$ -symmetrische  $P,N$ -Liganden für die monometallische Katalyse und des Weiteren  $C_2$ -symmetrische Bis(sulfoximin)-Liganden für die *heterobimetallische* Übergangsmetall-Katalyse entwickelt werden. Im Wesentlichen konnten folgende Ziele erreicht und Ideen für künftige Arbeiten entwickelt werden:

### 6.1 $C_1$ -symmetrische $P,N$ -Liganden

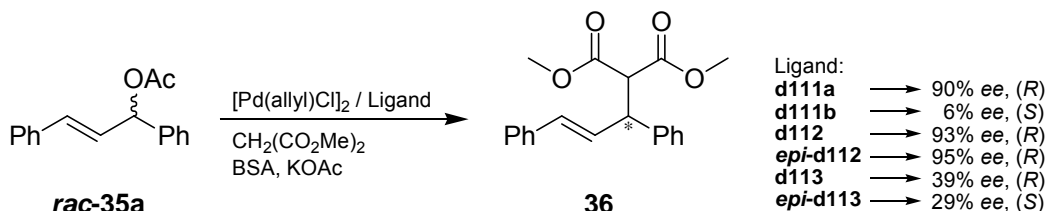
1. Ausgehend von den cyclischen Sulfoximinaten **18** und *epi*-**18** konnten sowohl neuartige phosphinitische als auch phosphanische  $P,N$ -Liganden-Vorläufer in guten bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden (Schema 6.1, siehe auch Kapitel 4.1, Seite 51).



Schema 6.1: Neue sulfoximinische  $P,N$ -Liganden.

Diese Liganden konnten nach Deboranierung mit DABCO und einer neu ausgearbeiteten Aufarbeitungsmethode in nahezu quantitativen Ausbeuten in die entsprechenden *P,N*-Liganden überführt werden (Kapitel 4.2.1, Seite 69).

2. *In situ* aus Allylpalladiumchlorid-Dimer und den jeweils deboranierten Liganden hergestellte Komplexe wurden erfolgreich als Katalysatoren in der asymmetrischen allylischen Alkylierungs-Reaktion eingesetzt (Schema 6.2, siehe auch Kapitel 4.3.2, Seite 83). Unter Verwendung der phosphanischen Liganden **112** und *epi*-**112** konnten nach deren Deboranierung dabei beispielsweise mit 93% bzw. 95% in der Reaktion von 1,3-Diphenylpropenylacetat **35a** und Malonsäuredimethylester die höchsten Enantiomerenüberschüsse erhalten werden. Ligand **d112** erlaubte dabei sogar eine Reduktion der Katalysatormenge auf lediglich 1 Mol% ohne Einbußen an Selektivität (Kapitel 4.3.2.3, Seite 87).



Schema 6.2

Ergebnisse der katalytischen Reaktion von **rac-35a** mit Malonsäuredimethylester unter Verwendung der angegebenen Liganden.

3. Durch Vergleich der Liganden **d111a** und **d111b** wurde gezeigt, dass eine sterisch anspruchsvolle  $\alpha$ -Substitution des Schwefelzentrums zu dramatisch schlechteren Selektivitäten führt (90% Enantiomerenüberschuss *versus* 6%). Eine Änderung der Ringgröße nach Metall-Koordination übt keinen signifikanten Effekt auf das Katalysergebnis aus, was durch Vergleich der Liganden **d111a** und **d112** belegt werden konnte (90% ee *versus* 93% ee).

Ist die stereogene Sulfoximin-Einheit nicht Teil des gebildeten Chelatringes (Liganden **d111a,b** sowie **d112** und *epi*-**d112**), wird die absolute Konfiguration des Katalyseproduktes hauptsächlich von der *iso*-Propyleinheit der ehemaligen Aminosäure-Seitenkette kontrolliert. Belegt wird dieses Ergebnis durch Verwendung des Liganden *epi*-**d112**. Dieser führte im Vergleich zu Ligand **d112** zu einem nahezu identischen Enantiomerenüberschuss des gleichen Enantiomers.

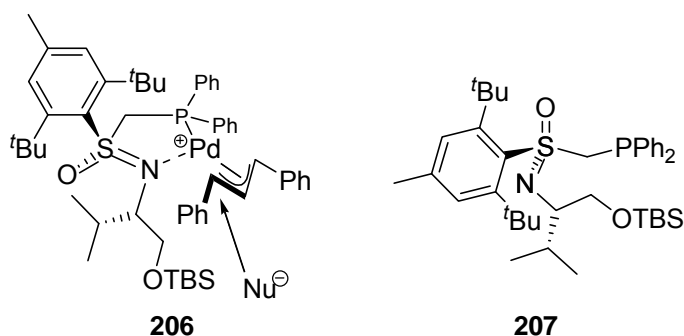
Befindet sich die Sulfoximin-Einheit innerhalb des Chelatringes (Liganden **d113** und *epi*-**d113**), geht von dieser der Hauptteil sterischer Induktion aus. Nach Inversion der

absoluten Konfiguration am Schwefel des Liganden **d113** konnte unter Verwendung des Liganden *epi*-**d113** das entgegengesetzt konfigurierte Katalyseprodukt mit einem leicht schlechteren Enantiomerenüberschuss erhalten werden (38% *versus* 29%).

4. Basierend auf diesen katalytischen Ergebnissen wurden auf der Grundlage von statischen Analysen von Kristallstrukturen in Kombination mit NMR-spektroskopischen Untersuchungen und theoretischen Berechnungen (Kooperation mit Dr. *Immel*) Übergangszustands-Modelle entwickelt, die die Konfiguration der gebildeten Produkte verdeutlichen (Kapitel 4.3.2.3, Seite 87).

Soll in zukünftigen Arbeiten bei sulfoximinischen Komplex-Systemen das Schwefelzentrum Teil des Chelatringes sein, bedarf es struktureller Änderungen der Liganden, um selektivere Katalysatoren zu erhalten. Folgende Ziele sollten dabei verfolgt werden:

1. Aus dem Übergangszustand **159** (gebildet von Ligand **d113**, vergleiche Schema 4.26, Seite 94) und Vergleich zu dem katalytischen Ergebnis unter Verwendung des *S*-epimeren Liganden *epi*-**d113** kann geschlossen werden, dass sterisch anspruchsvolle *ortho*-Substitutionen des *para*-Tolylrings zu besseren Enantioselektivitäten führen sollten. Diese Substituenten sollten das Allylfragment viel eher in eine bevorzugte Konformation drängen, als dies beim nicht substituierten *para*-Tolylring des Liganden **d113** der Fall ist (vergleiche Übergangszustand **206**, Schema 6.3, gezeigt ist eine „M“-Konformation). Die Synthese eines entsprechenden Liganden **207** (Schema 6.3) sollte ausgehend von Liganden **113** beispielsweise unter zweifachen Friedel-Craft's-Bedingungen leicht möglich sein.



Schema 6.3: Möglicher Übergangszustand in allylischen Substitutionsreaktionen unter Verwendung eines deboranierten, *ortho*-disubstituierten, sulfoximinischen *P,N*-Liganden.

## 6.2 C<sub>2</sub>-symmetrische Bis(sulfoximin)e für die heterobimetallische Katalyse

1. Zur Realisierung C<sub>2</sub>-symmetrischer Liganden für die heterobimetallische Katalyse war das Einbringen weiterer selektiv koordinierender Heteroatome in das Ligandengrundgerüst des geminalen Bis(sulfoximin)s **11** nötig. Dabei sollten die neu eingebrachten Donoratome gegenüber den sulfoximinischen Stickstoffatomen möglichst unterschiedliche Donoreigenschaften aufweisen. Daher entschied man sich Phosphoratome einzubringen. Die Zielverbindungen **163a,b** und **164a,b** (vergleiche Kapitel 5.1, Seite 97) konnten alle in sehr guten Ausbeuten ausgehend von **11** synthetisiert werden (Abbildung 6.1).

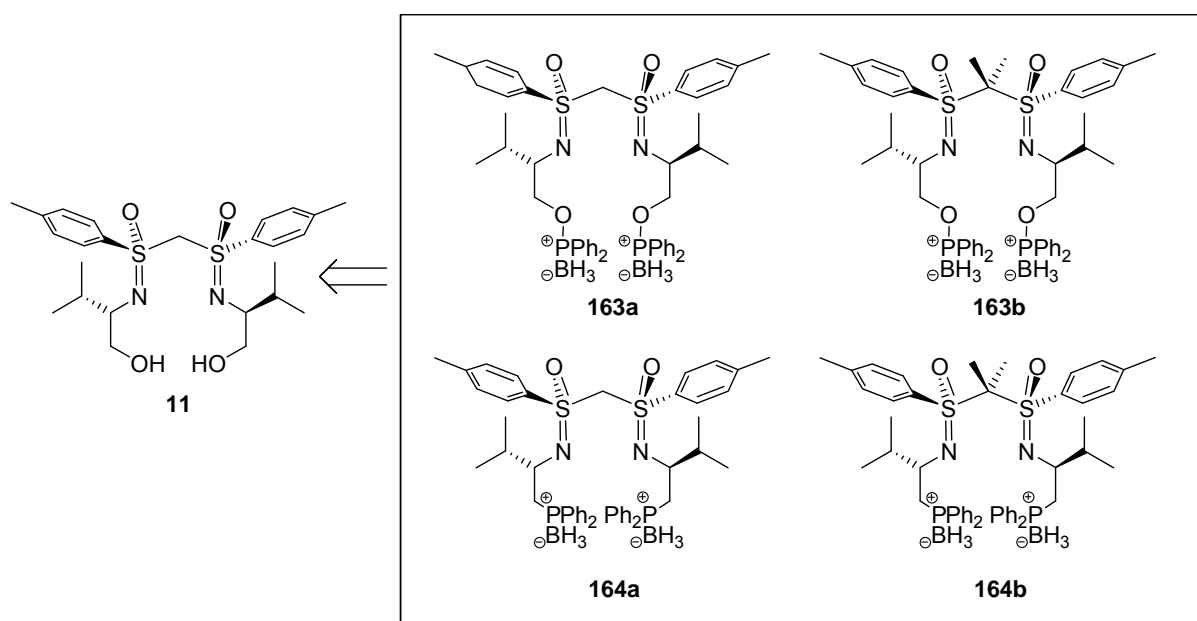


Abbildung 6.1: Synthetisierte C<sub>2</sub>-symmetrische Bis(sulfoximin)e.

2. Unter Verwendung des deboranierten Liganden **d164a** konnte die Koordination von Titan über die Stickstoffatome NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Komplex **175**, Abbildung 6.2, siehe auch Kapitel 5.2.1.1, Seite 107).

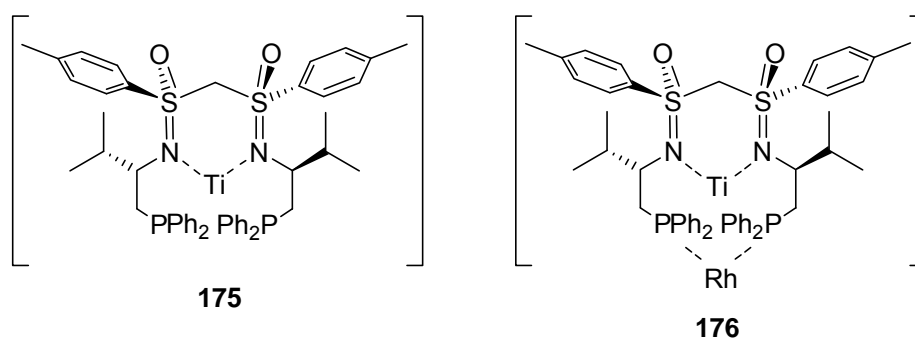


Abbildung 6.2: Koordination von Titan bzw. Titan und Rhodium durch Bis(sulfoximin)-Liganden.

Es wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie festgestellt, dass die Phosphonatome sich nicht an einer Koordination des Titans beteiligten. Die vollständige Charakterisierung eines heterobimetallischen Titan/Rhodium-Komplexes ähnlich **176** glückte aufgrund nicht zu erhaltener  $^{15}\text{N}$ -NMR-Verschiebungen nicht. Dennoch konnte mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie die Koordination von Rhodium über die im Liganden verbleibenden, freien Phosphordonororen nachgewiesen werden.

3. Neben der selektiven Koordination von Titan über die  $N,N$ -Donoren konnte ausgehend von Ligand **164a** der Kupfer-Komplex **180** (Abbildung 6.3) eindeutig anhand von ICR-FT-ESI-MS-Untersuchungen charakterisiert werden (Kapitel 5.2.2.1, Seite 114).

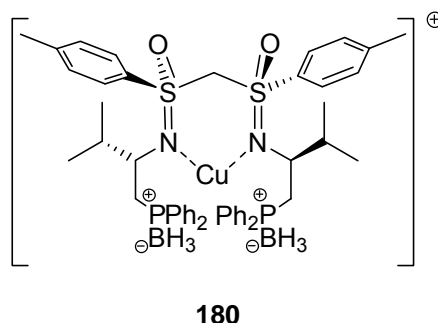


Abbildung 6.3: Strukturell nachgewiesener Bis(sulfoximin)-Kupfer-Komplex **180**.

Nach Zugabe von einem Kupfer(II)-Salz zum Liganden **164a** wurde allerdings ein lediglich einfach positiv geladener Kupfer-Komplex erhalten. Durch ICR-FT-ESI-MS-Untersuchungen wurde belegt, dass keine Ladung im Liganden durch H-Abstraktion erzeugt wird, welche zu einer einfach positiven Gesamtladung des Komplexes führen könnte. Die Reduktion des Kupfer-Zentrums konnte durch erste EPR-Experimente bestätigt werden. Detaillierte Untersuchungen zu dieser unerwarteten Reduktion sind Gegenstand eines Kooperationsprojektes mit Dr. *Eichel* (TU Freiburg).

4. Eine Beteiligung der Boran-Schutzgruppen an einem Reduktionsprozess im boranierten Liganden **164a** konnte jedoch nach Verwendung des deboranierten Liganden **d164a** zur Kupfer-Koordination ausgeschlossen werden. Versetzte man diesen mit einem Kupfer(II)-Salz wurde ebenfalls eine Reduktion des Kupfers unter Bildung des Komplexes **182** (Abbildung 6.4) beobachtet und mittels ICR-FT-ESI-MS-Untersuchungen nachgewiesen (Kapitel 5.2.2.3, Seite 123).

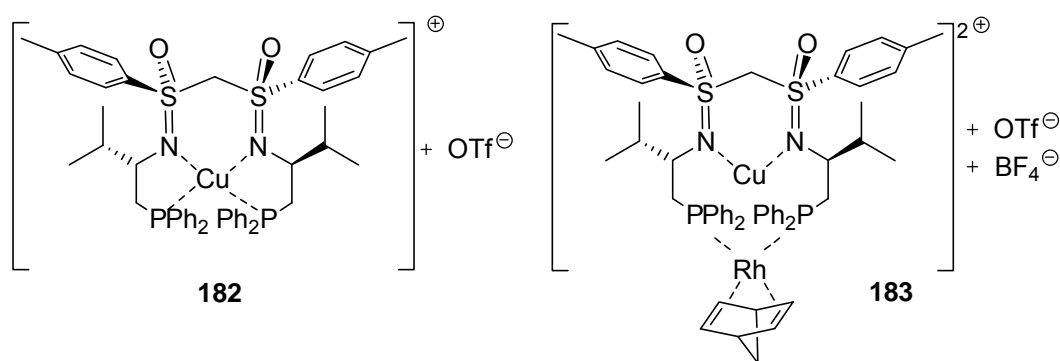
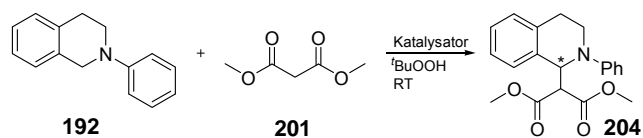


Abbildung 6.4: Charakterisierte Komplexe **182** und **183**.

$^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen des Komplexes **182** zeigten, dass sich in diesem die Phosphan-Einheiten an der Koordination des Kupfers beteiligen (siehe Kapitel 5.2.2.4, Seite 127). Dieser oxidationsunempfindliche Komplex ließ sich nach Zugabe eines Rhodium(I)-Salzes in den *heterobimetallischen* Komplex **183** überführen, welcher eindeutig mittels ICR-FT-ESI-MS- als auch durch  $^1\text{H}$ -,  $^{15}\text{N}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen charakterisiert wurde. *Der Komplex 183 stellt den ersten beschriebenen heterobimetallischen Komplex auf Basis eines Bis(sulfoximin)es dar, der selektiv koordinierte frühe und späte Übergangsmetalle enthält.*

5. Die katalytische Aktivität des Komplexes **183** wurde in der asymmetrischen CDC-Reaktion zwischen *N*-Phenyltetrahydroisochinolin **192** und Malonsäuredimethylester **201** untersucht (Abbildung 6.5). Dies stellt zudem die erste asymmetrische Durchführung dieser Reaktion dar (vergleiche Kapitel 5.3, Seite 133).



Katalysator-Systeme:

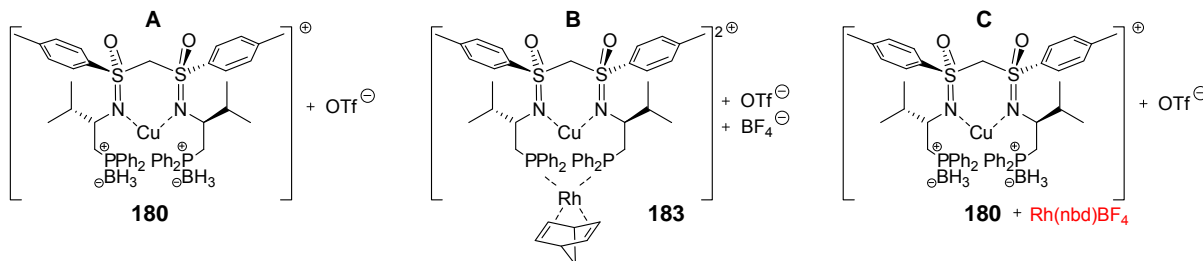


Abbildung 6.5: Erste asymmetrische CDC-Reaktion zwischen **192** und **201** unter Verwendung der Katalysator-Systeme A – C.

Durch Vergleich mit dem monometallischen Kupfer-Komplex **180** (Katalysator-System A, Abbildung 6.5) konnte ein kooperatives Zusammenspiel der beiden, durch einen Liganden koordinierten, Metall-Zentren beobachtet werden. Man ermittelte gegenüber dem monometallischen Kupfer-Komplex eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 2.5. Dass eine einfache Zugabe eines Rhodium-Salzes zum Komplex **180** nicht zur Steigerung der Geschwindigkeit der Reaktion ausreicht, konnte nach Durchführung der Katalyse unter Verwendung des Katalysator-Systems C ermittelt werden. Diese Reaktion lief sogar wesentlich langsamer ab, als unter Verwendung des monometallischen Systems A. Der Enantiomerenüberschuss des Katalyseproduktes betrug in allen Katalysen 8%, wobei jeweils das gleiche Enantiomer bevorzugt gebildet wurde. *Dieses Ergebnis stellt eines der wenigen Beispiele für ein kooperatives Zusammenspiel eines frühen und eines späten Übergangsmetalls, koordiniert in einem chiralen Liganden in einer asymmetrisch katalysierten Reaktion dar.*

Aus dem Vergleich der Katalyse-Ergebnisse des monometallischen und *hetero*-bimetallischen Bis(sulfoximin)-Katalysators (Kapitel 5.3.2.2) konnte abgeleitet werden, dass möglicherweise eine Substitution am Kohlenstoffatom in  $\alpha$ -Position zum Phosphordonor im Liganden **164a** zu einer Verbesserung der erhaltenen Enantiomerenüberschüsse führen könnte. Folgende Modifikationen des Grundkörpers erscheinen für weiter Arbeiten als sinnvoll:

1. Vor allem die Realisierung einer Diaryl-Substitution in  $\alpha$ -Position zu den Phosphor-donoren wird dabei als viel versprechend eingestuft (vergleiche Struktur **208**, Abbildung 6.6). Obwohl diese Substitution nicht zu einem weiteren stereogenen Element führt, findet man diese häufig in erfolgreichen Auxiliaren, Liganden oder Katalysator-Systemen wieder.<sup>[271, 272]</sup> Beispielsweise seien hier das *R*-HYTRA-Reagenz **209**,<sup>[273, 274]</sup> der TADDOL-Ligand **210**<sup>[275]</sup> und sowohl offenkettige<sup>[276]</sup> (**211**) als auch cyclische Aminoalkohole<sup>[277]</sup> (CBS-Reagenz **212**) genannt.

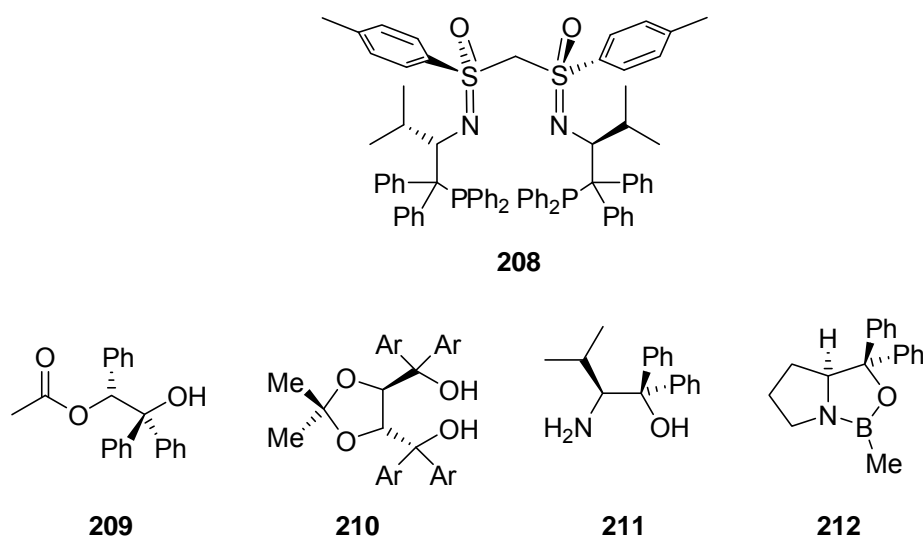
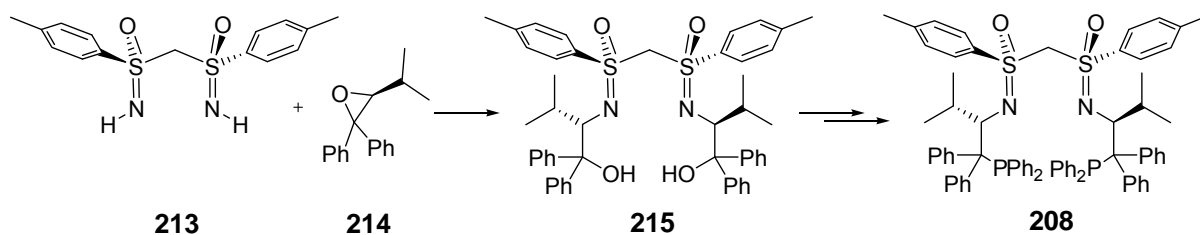


Abbildung 6.6: Entwurf eines Bis(sulfoximin)-Liganden **208** mit geminaler Diaryl-Substitution und struktureller Vergleich zu bereits literaturbekannten Systemen **209** bis **212**.

In diesen Systemen wird die Stellung der Arylsubstituenten durch den sterischen Einfluss der Substituenten am stereogenen Zentrum derart beeinflusst, dass sich diastereomorphe Konformationen bilden können.<sup>[271]</sup> Auf diese Weise wird die asymmetrische Umgebung eines stereogenen Elementes via Induktion chiraler Konformationen an den Ort der reaktiven Position des Liganden transferiert.

Eine denkbare Synthese des Liganden **208** geht vom „freien“ Bis(sulfoximin) **213** (Schema 6.4) aus, das nach intensiven Forschungsarbeiten von *J.P. Kaiser* in einer zu dieser Arbeit parallel angefertigten Promotion realisiert werden konnte.<sup>[60, 133, 278]</sup>

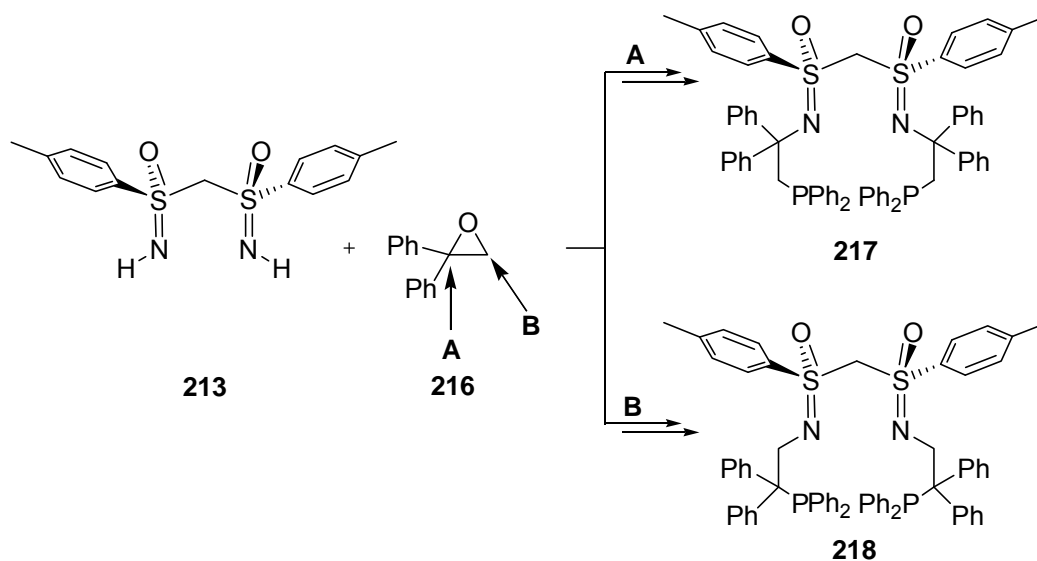




Schema 6.4: Von J.P. Kaiser synthetisiertes freies Bis(sulfoximin) **213**, dessen denkbare Umsetzung mit einem chiralen Epoxid **214** zu Ligand **215** und Weiterreaktion zu Ligand **208**.

Nach Umsetzung von **213** (Schema 6.4) mit dem chiralen Epoxid **214** könnte man über den alkoholischen Vorläufer **215** den phosphanischen Liganden **208** herstellen. Das hierfür notwendige chirale Epoxid **214** ist literaturbekannt.<sup>[279-283]</sup>

2. Weiterhin wäre es denkbar, dass eine Umsetzung des freien Bis(sulfoximin)s **213** mit kommerziell erhältlichem, achiralem 1,1-Diphenylethylenoxid **216** zu ebenso interessanten Liganden führen könnte (Schema 6.5).



Schema 6.5: Mögliche Umsetzungen des freien Bis(sulfoximin)s **213** mit 1,1-Diphenylethylenoxid **216** unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Eine Öffnung des Epoxides **216** sollte unter sauren Reaktionsbedingungen (Weg A, Schema 6.5) zu dem Grundgerüst **217** führen, von dem zu erhoffen ist, dass die Orientierung der Diaryl-Substituenten durch die chiralen Sulfoximin-Einheiten geprägt wird. Zwar befinden sich die Diaryl-Substituenten in diesem Fall nicht in direkter Nachbarschaft zu den Phosphordonororen; aufgrund deren großen sterischen Anspruchs könnte dennoch eine positive Wirkung auf die Selektivität des Systems ausgehen. Erfolgt

die Öffnung des Epoxides **216** unter nicht sauren Reaktionsbedingungen (Weg B) sollte der Ligand **218** erhalten werden können, dessen Diaryl-Substitution in  $\alpha$ -Position zu den Phosphordonororen zu finden wäre.<sup>[284]</sup> Bei solch einer Konstitution ist es allerdings fraglich, ob eine ausreichende Induktion von den sulfoximinischen Zentren auf die Aryl-Substituenten ausgeht.

- Falls dies aufgrund der räumlichen Distanz nicht möglich ist, wäre eine plausible Lösung dieses Problems der Aufbau eines Biarylsystems ausgehend von dem *para*-Tolylrest des Sulfoximins (schematisch dargestellt in Abbildung 6.7). Hierbei entsteht eine neue, auf den ersten Blick frei drehbare (= *tropos*) Achse zwischen den aromatischen Ringen.<sup>[285]</sup> Diese labile Biarylachse könnte in ihrer Ausrichtung durch das chirale Schwefelzentrum kontrolliert werden. Mittels dieser *tropos*-Achse sollte es möglich sein, die Orientierung der Diphenyl-Substituenten selektiv zu beeinflussen.

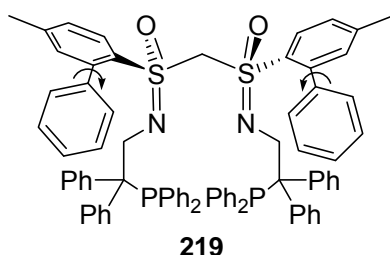
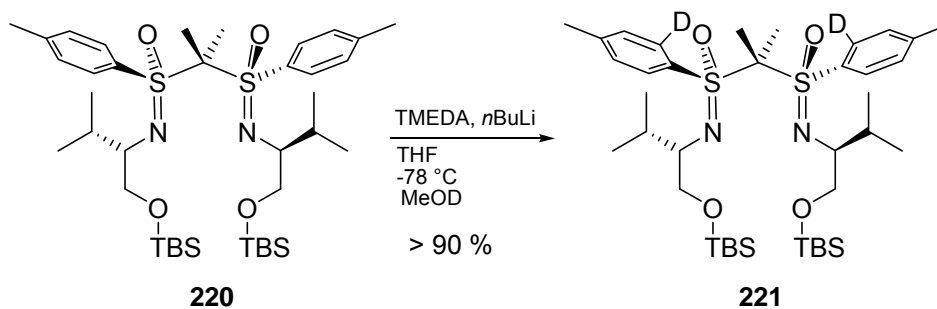


Abbildung 6.7: Mögliche Realisierung einer *tropos*-Achse zur Orientierung der Diphenyl-einheiten.

Aufgrund der Arbeiten des Arbeitskreises *Reggelin* auf dem Gebiet der helikal-chiralen Polymerkatalysatoren und deren Anwendung in asymmetrischen Katalysen ist in Bezug auf Kontrolle dieser Achsen durch chirale Elemente sehr viel Wissen vorhanden.<sup>[286-288]</sup> Dies lässt ein solches Projekt als äußerst viel versprechend erscheinen. Möchte man derartige *tropos*-Achsen ausgehend von dem Grundgerüst eines Bis(sulfoximin)s aufbauen, scheint es zweckmäßig sich gängiger Übergangsmetall-katalysierter Kupplungsreaktionen zu bedienen. Dafür ist es notwendig, die *ortho*-Position zu manipulieren.

In der vorliegenden Arbeit wurden diesbezüglich einige Vorarbeiten geleistet:

- Unter Ausnutzung des *ortho*-dirigierenden Effektes des sulfoximinischen Sauerstoff-Atoms gelang die zweifache Deuterierung dieser Position (Schema 6.6).



Schema 6.6: Erfolgreiche zweifache Deuterierung der *ortho*-Positionen im aromatischen System des geminalen Bis(sulfoximin)s **220**.

2. Versetzte man die lithiierte Verbindung nicht mit deuteriertem Methanol, sondern mit 1,2-Dibromtetrachlorethan oder gelöstem Iod, konnten die halogenierten Bis(sulfoximine) **222** bzw. **223** (Abbildung 6.8) erhalten werden.

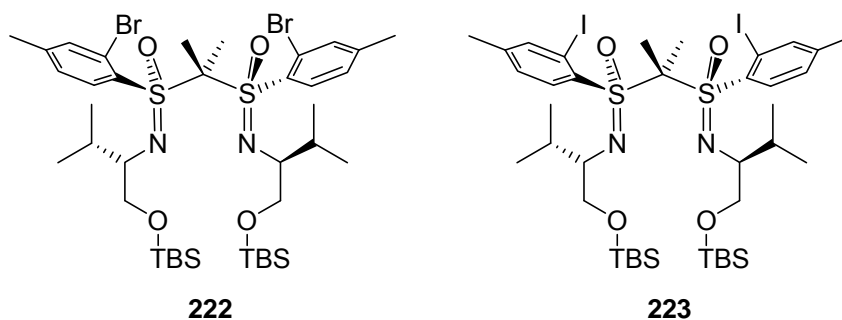
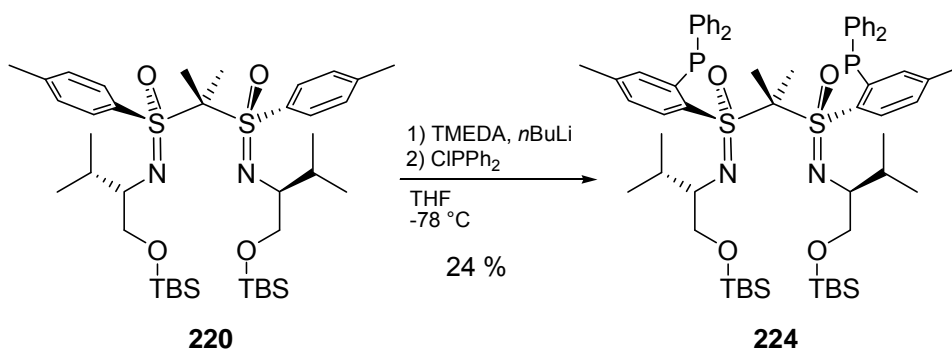


Abbildung 6.8: Synthetisierte halogenierte Bis(sulfoximine)s **222** und **223**.

3. Schließlich gelang sogar die zweifache Phosphanylierung der *ortho*-Positionen (Ligand **224**, Schema 6.7).



Schema 6.7: Erfolgreiche Synthese des Liganden **224** ausgehend von dem geminal dimethylierten Bis(sulfoximin) **220**.

Sehr interessant an diesem Liganden ist, dass sich sowohl nach Koordination eines Metalls über die Stickstoffatome als auch über die Phosphoratome das stereogene Schwefelatom im gebildeten Chelating befindet. Somit könnte *eine chirale Einheit* des Liganden einen direkten sterischen Einfluss auf beide reaktive Zentren in einem Katalysator-Komplex ausüben.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich sowohl  $C_1$ -symmetrische als auch  $C_2$ -symmetrische Sulfoximine hervorragend als Liganden für die Übergangsmetall-Katalyse eignen. Gerade die Ergebnisse auf dem Gebiet der *heterobimetallischen* Katalyse und die zahlreichen strukturellen Modifikationsmöglichkeiten der Bis(sulfoximin)e lassen diese als vielversprechende Liganden für weitere Arbeiten erscheinen.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

#### **Inerte Arbeitsbedingungen:**

Versuche unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit oder Luftsauerstoff wurden in herkömmlichen Schlenk-Apparaturen durchgeführt. Durch dreimaliges Evakuieren der Apparaturen mit Hilfe einer Öldrehschieberpumpe der Fa. Edwards (Modell RV12) und Erhitzen mit einem Bunsenbrenner wurden diese von anhaftendem Wasser befreit und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit **Schutzgas** (Argon der Qualität 4.8) belüftet. Die Zugabe der Substanzen erfolgte mittels Spritzen/Septen-Technik oder unter Argon-Gegenstrom.

#### **Wasserfreie Lösungsmittel:**

Diethylether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), Toluol (Tol), Benzol und Tetrahydrofuran (THF) wurden von Natrium / Benzophenon, Methylenchlorid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) von Calciumhydrid und Methanol (MeOH) von Magnesium abdestilliert.<sup>[289]</sup>

#### **Entgasen von Lösungsmitteln:**

Methode A: „pump-thaw-freeze“-Methode zum Entgasen größerer Mengen

Das Lösungsmittel wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben mit flüssigem Stickstoff eingefrohren und der Gasraum mit einer Hochvakuumpumpe evakuiert. Nach Schließen des Hahnes zur Vakuumleiste wird die Probe vorsichtig aufgetaut. Dieses Vorgehen wird dreimal wiederholt.

Methode B: Zum Entgasen geringerer Mengen oder zum Entgasen von Wasser

Das Lösungsmittel wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben überführt, der mit einem Septum verschlossen wird. Durch das Septum wird mit Hilfe einer Kanüle Argon für

mindestens 30 Minuten in die Flüssigkeit eingeleitet. Dabei dient eine weitere Kanüle mit identischem Durchmesser, die nicht in die Flüssigkeit eintaucht als Gasausgang.

### **Edukte und Reagenzien:**

Die eingesetzten Edukte und Reagenzien wurden bei verschiedenen Anbietern (Acros Organics, Sigma-Aldrich, Fluka, VWR, ABCR, Grüssing) gekauft und entweder direkt eingesetzt oder vor Benutzung nach Standardvorschriften gereinigt bzw. getrocknet.<sup>[289]</sup>

### **Gehaltsbestimmung der Stammlösung metallorganischer Reagenzien:**

In einen 10 ml Einhalskolben wog man ca. 180 mg Menthol exakt ein, fügte eine Spatelspitze 1,10-Phenanthrolin hinzu, löste in 3 ml abs. Lösungsmittel und kühlte die klare Lösung auf 0 °C ab. Aus einer tarierten Spritze titrierte man mit der Lösung des metallorganischen Reagenzes bis zum Farbumschlag nach rot und ermittelte durch Differenzwägung die benötigte Menge der metallorganischen Verbindung. Aus dem Quotienten der eingewogenen Menthol-Menge in Millimol [mmol] und der Masse der benötigten Lösung in Gramm [g] ergibt sich der Gehalt T der Lösung in [mmol/g].<sup>[290]</sup>

$$T(\text{metallorg. Verb.})[\text{mmol} / \text{g}] = \frac{n(\text{Menthol})[\text{mmol}]}{m(\text{metallorg. Lösung})[\text{g}]}$$

Methylolithium (MeLi) wurde als etwa 1.6 M Lösung in Et<sub>2</sub>O verwendet, *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) als etwa 2.5 M Lösung in Hexan.

### **Dünnschichtchromatographie:**

Dünnschichtchromatographische Reaktionskontrollen (DC) wurden auf Kieselgelfertigplatten Polygram-SilG/UV<sub>254</sub> der Firma Macherey Nagel & Co., Düren, Schichtdicke 0.25 mm durchgeführt. Die Laufmittelgemische wurden jeweils direkt vor der Chromatographie präpariert. Die Chromatogramme wurden mit Kammersättigung aufgenommen, zunächst unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht und dann mittels 1%iger wässriger Kaliumpermanganatlösung und Erhitzen mit einem Heißluftfön der Firma Bosch (Modell PHG500) entwickelt. Überschüssiges KMnO<sub>4</sub> wurde in einem Wasserbad herausgelöst.

**Flash-Säulenchromatographie:**

Es wurden Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH verwendet. Als stationäre Phase kam Kieselgel 60 (15-40  $\mu\text{m}$ ) der Fa. Merck zum Einsatz. Die Trennungen wurden bei einem Pressluftdruck von 2-3 bar durchgeführt. Vor Beginn der Chromatographie wurde das Kieselgel mit Methanol, Essigester und Petrolether konditioniert. Die gleiche Konditionierung wurde mit größerem Kieselgel (40-63  $\mu\text{m}$ ) für das Aufreinigen von Rohprodukten mit geringerem Trennproblem durchgeführt (Kieselgel-Fritte).

**Tiefe Temperaturen:**

Temperaturen unter 0 °C wurden mit einem Ethanol-Trockeneis-Bad (-78 °C) oder einem Flex-Eintauchkühler der Firma FTS-Systems realisiert.

**Kernresonanz-Spektroskopie:**

Kernresonanz-Spektren (NMR-Spektren) wurden an folgenden Geräten der Firma Bruker gemessen: DRX 500, ARX 300 und AC 300. Eine Auswertung der 1D-Spektren erfolgte unter mit der Software WinNuts-NMR, 2D-Spektren wurden mit Hilfe der Software Topspin (Version 1.3) ausgewertet.

Wenn nicht anders gekennzeichnet sind die Spektren bei 300 K aufgenommen worden. Die Messfrequenz und das jeweilige Lösungsmittel sind den Daten in Klammern vorangestellt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich in  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren auf Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard, im Fall von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren auf 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . (Innenkapillare),  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren auf Nitromethan (Innenkapillare) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren auf  $\text{BF}_3$ -Etherat (Innenkapillare). Wenn kein TMS zugesetzt war, wurde auf das Signal des eingesetzten Lösungsmittels kalibriert (in ppm):  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta_{\text{CHCl}_3} = 7.26$ ,  $\delta_{\text{CDCl}_3} = 77.16$ ), DMSO ( $\delta_{\text{DMSO-}d_5} = 2.54$ ,  $\delta_{\text{DMSO-C}} = 40.45$ ),  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta_{\text{C}_6\text{D}_5\text{H}} = 7.16$ ,  $\delta_{\text{C}_6\text{D}_6} = 128.06$ ),  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 4.79$ ),  $\text{CD}_3\text{OD}$  ( $\delta_{\text{CD}_3\text{OH}} = 4.79$ ,  $\delta_{\text{CD}_3\text{OH}} = 49.00$ ).

Die Feinstruktur der Protonensignale wird mit s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, p = Pentett, o = Oktett, m = Multiplett, dd = Doppeldublett usw. angegeben. Pseudomultiplizitäten werden in Anführungsstriche gesetzt. Die Lage der  $^{13}\text{C}$ -Signale entnahm man breitbandentkoppelten Spektren und die Zuordnung aus den DEPT- und 2D-Spektren (COSY, HSQC, HMBC, evtl. TOCSY, NOESY), die Lage der  $^{15}\text{N}$ -Verschiebungen wurde  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -HMBC-Spektren entnommen. Die Nummerierung in den Grafiken entspricht nicht den IUPAC-Regeln und dient lediglich der Übersicht.

### **Physikalische Daten:**

**Drehwerte** wurden in einem Perkin Elmer Polarimeter (Modell 241) mit Haake-D8 Thermostat bestimmt. Die Messungen erfolgten in 1 dm Küvetten.

**Schmelzpunkte** wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma HWA Laboratoriumstechnik (Modell SG 2000) bestimmt und sind unkorrigiert.

### **Elementaranalysen:**

Serviceleistung des Organisch-Chemischen Instituts der Technischen Universität Darmstadt, an einem C,H,N-Analyseautomaten der Firma Elementar (Modell Vario EL III) ausgeführt.

### **Massenspektrometrie:**

**ESI-MS**-Spektren wurden mit einem Bruker-Franzen Esquire LC Massenspektrometer, **EI-MS**-Spektren mit einer doppelt fokussierenden Massenspektrometer MAT 95 und hochaufgelöste Spektren mit einem Finnigan GCQ-GC-MS-System aufgenommen.

**ESI-FT-ICR-MS**-Spektren wurden an einem Bruker ApexQe Fourier-transform ion cyclotron resonance Massenspektrometer (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Deutschland), ausgerüstet mit einer ESI-zu-MALDI schaltbaren Quelle (Dual Source MTP) und einem 9.4 T supraleitenden Magneten im Positiv-ESI-Modus aufgenommen. Die Probenlösung wurde mittels einer Spritzenpumpe mit  $3\text{--}6\ \mu\text{L min}^{-1}$  dem ESI-Interface zugeführt. Die Lösungen wurden mit einer Spannung von etwa 4.5 kV mit einem Nebulizer-Gasfluss von  $1.0\ \text{L min}^{-1}$  und einem Desolvations-Gasfluss von  $2.0\ \text{L min}^{-1}$  bei  $200\ ^\circ\text{C}$  versprüht. In Abhängigkeit der Probenkonzentration und der Art des Experiments wurden die Ionen im Stoßhexapol für 0.2–1.0 s akkumuliert und dann in die ICR-Zelle transferiert. Die Massenspektren wurden im Breitband-Modus über einen Bereich von  $m/z$  200–1500 mit 1 M Datenpunkte aufgenommen. Typischer Weise wurden 16 Transienten für ein Spektrum akkumuliert. Die externe Massenkalisierung wurde anhand einer kommerziell erhältlichen ESI-Kalibrierungsmischung (Agilent, Waldbronn, Germany) durchgeführt, eine Massengenauigkeit von 2 ppm wurde erreicht. Für  $\text{MS}^2$ -Experimente wurden alle Isotopologen der Vorläuferionen massenselektiv im Quadrupol isoliert. Die Fragmentierung der Ionen erfolgte durch Kollisionen mit Argongas in der Hexapolstoßzelle. Die Fragmentionen wurden schließlich in der ICR-Zelle unter den oben angegebenen Parametern analysiert. Das Instrument wurde mit einer Bruker ApexControl Software angesteuert, die Datenauswertung erfolgte mit Bruker DataAnalysis Software.



**ESI am TSQ700**

Um den Einfluss des Edelstahl-Materials auf die beobachtete Kupfer-Reduktion zu untersuchen wurden weitere ESI-Massenspektren an einem Finnigan TSQ700 Triple-Quadrupole Massenspektrometer (ThermoFisher Scientific, Bremen, Germany) durchgeführt. Dieses war mit einer fused-silica-Kapillare ausgestattet. Der Scan-Bereich lag zwischen  $m/z$  200 – 1400. Typischer Weise wurden 10 scans für ein Spektrum gemittelt.

**LIFDI-MS-Spektren** wurden an einem JEOL JMS-700 LIFDI-Tandem-Massenspektrometer (JEOL, Tokyo, Japan) mit LIFDI-Probe (Linden CMS, Lesste, Germany) und FD-Ionenquelle durchgeführt. Das Gerät wurde auf eine Auflösung von 1300 eingestellt und scannte für ca. 8 s den Bereich  $m/z$  200–1400.

**IR-Spektroskopie:**

IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer vom Typ Paragon 1000 PC (Perkin Elmer) aufgenommen. Die Proben wurden als Film zwischen NaCl-Platten oder als Lösung (angegeben) präpariert. Intensitäten sind mit s = stark, m = mittel, w = schwach angegeben.

**Kristallstrukturanalyse:**

Die Aufnahmen sind als Serviceleistung am Institut für Materialwissenschaft der TU Darmstadt meist an einem meist ein Einkristall-Röntgen-Diffraktometer vom Typ Xcalibur (Firma Oxford Diffraction) mit Saphir CCD-Detektor aufgenommen worden. Messprogramm: CrysAlis CCD Version 1.171.26, Oxford Diffraction 2004. Datenreduktionsprogramm: CrysAlis RED Version 1.171.32.5, Oxford Diffraction 2007; empirische Absorptionskorrektur mit Kugeflächenfunktionen implementiert in SCALE3 ABSPACK-Algorithmus. Strukturlösung bzw. Verfeinerung erfolgte mit SHELXS97 bzw. SHELXL97.

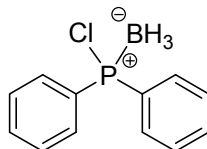
Die **Nomenklatur** der meisten Verbindungen entspricht nicht den IUPAC-Regeln.

**Laborjournalnummern:**

Entsprechende Laborjournalnummern [VS-####] sind den Verbindungen bzw. Reaktionen zugeordnet, wobei die unterstrichene Ziffer dem beschriebenen Experiment entspricht. Unter den angegebenen Nummern lassen sich im elektronischen Laborjournal des Arbeitskreises *Reggelin* (ensochemLab, enterprise solutions Software) neben der Versuchsdurchführung die jeweils relevanten analytischen Daten finden.

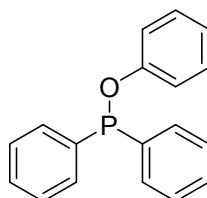
## 7.2 Synthese von Reagenzien und verwendeten Edukten

### 7.2.1 Synthese von boranisiertem Chlordiphenylphosphan



In einem ausgeheizten Schlenkkolben mit Septum und Magnetührstäbchen werden 40.7  $\mu\text{L}$  (227  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) Chlordiphenylphosphan in 2 mL abs. THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach 10 Minuten werden 227  $\mu\text{L}$  (227  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) 1M Boran-THF-Lösung mittels einer Spritze langsam zugegeben. Eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch Kontrolle zeigt nach 30 Minuten Rühren nahezu quantitative Boranierung des Eduktes. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende farblose, leicht ölige Rückstand ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. [VS-202, VS-204]

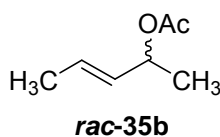
### 7.2.2 Synthese von Phenyldiphenylphosphinit 130



In einem 25 mL Schlenkkolben werden 525 mg (5.58 mmol, 1.0 Äq.) Phenol in 5 mL abs. Toluol gelöst und mittels einer Spritze tropfenweise zu einer Lösung von 1.23 g Chlordiphenylphosphan (5.58 mmol, 1.0 Äq.) und 3.72 mL (26.84 mmol, 4.8 Äq.) Triethylamin, gelöst in 30 mL abs. Toluol, gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 22 Stunden zeigt ein DC (PE:EE = 2:1) nur noch wenig Phenol an. Daher wird die Reaktion über Celite filtriert und viermal mit jeweils 30 mL 2 N NaOH extrahiert, bis kein Phenol mehr über Dünnschichtchromatographie nachzuweisen ist. Schließlich wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Produkt wird ohne weitere Aufreinigungen in folgenden Synthesen eingesetzt. Die analytischen Daten stimmen mit Literaturangaben überein.<sup>[291]</sup> [VS-328, 342, 363]

$R_f = 0.59$  (PE:EE = 2:1)

### 7.2.3 Synthese von *rac*-35b

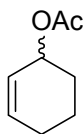


In einem ausgeheizten 500 mL Schlenkkolben mit Septum und Magnetührstäbchen werden 120 mL abs. Et<sub>2</sub>O vorgelegt und bei Raumtemperatur 10.0 mL (122.41 mmol, 1.0 Äq.) Crotonaldehyd zugegeben. Nach Abkühlen auf -78 °C werden 84.16 mL (134.65 mmol, 1.1 Äq.) Methyllithium mittels einer Spritze langsam zugetropft. Die Reaktion wird für 12 Stunden gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nun gibt man die Reaktionslösung auf 20 mL Eiswasser und 20 mL einer ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung, trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 mL Et<sub>2</sub>O. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 7.74 g (89.87 mmol) eines leicht gelben Öls, welches ohne weitere Aufreinigung weiter eingesetzt wird. [VS-TS-001]

Dieses Öl wird in einem ausgeheizten 500 mL Schlenkkolben mit Septum und Magnetührstäbchen unter Schutzgasatmosphäre in 180 mL abs. DCM gelöst, 25.3 mL (179.74 mmol, 2.0 Äq.) Triethylamin zugegeben und auf 0 °C gekühlt. Danach werden über eine Zeit von 20 Minuten 17.0 mL (179.74 mmol, 2.0 Äq.) Acetanhydrid mittels einer Spritze zugetropft. Die Reaktion wird für 16 Stunden gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigt noch deutlich Edukt. Zur Komplettierung der Reaktion wird diese daher wieder auf 0 °C gekühlt und jeweils nochmals ein Äquivalent Triethylamin und Acetanhydrid zugegeben und nach kompletter Zugabe das Eisbad entfernt. Nach weiteren 50 Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden 300 mL einer ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben und die Lösung für 60 Minuten gerührt. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase dreimal mit je 100 mL Wasser und einmal mit 100 mL ges. NaCl-Lösung extrahiert und schließlich über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Destillation des erhaltenen Rohproduktes mit einer Vigreux-Kolonnen liefert 6.83 g (59%) eines farblosen Öls. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[165]</sup> [VS-TS-003]

$R_f = 0.55$  (PE:EE = 3:1)

### 7.2.4 Synthese von *rac*-146



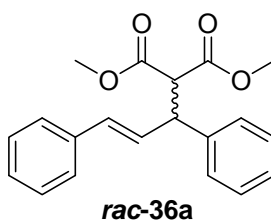
***rac*-146**

In einem 250 mL Dreihalskolben mit Magnetrührfisch, Rückflusskühler und Blasenähler wird eine Lösung von 5.07 mL (52.0 mmol, 1.0 Äq.) Cyclohex-2-enon in 20 mL abs. THF unter Rühren in eine 0 °C kühle Suspension von 1.97 g (52.0 mmol, 1.0 Äq.) Lithiumaluminiumhydrid getropft und nach kompletter Zugabe für 23 Stunden gerührt. Dabei erwärmt sich die Reaktion langsam auf Raumtemperatur. Zur Vernichtung noch vorhandenem Hydrids wird eine Mischung von 50 mL Wasser und 50 mL THF zugegeben und für eine Stunde gerührt. Danach wird die Reaktion auf 40 mL Wasser und 40 mL Et<sub>2</sub>O gegeben, die Phasen getrennt und die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Man erhält 3.86 g (76%) eines farblosen Öls, dessen spektroskopische Daten mit den Literaturangaben übereinstimmen.<sup>[292]</sup> Dieses Öl wird ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt. [VS-KI-001]

In einem ausgeheizten 250 mL Schlenkkolben mit Septum und Magnetührstäbchen wird der nicht aufgereinigte Alkohol in 100 mL abs. Et<sub>2</sub>O gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nun werden unter Rühren 19.3 mL (117.0 mmol, 3.0 Äq.) *N*-Ethyldiisopropylamin, gefolgt von 3.35 mL (47.0 mmol, 1.2 Äq.) Acetylchlorid zugegeben. Nach 16 stündigem Rühren ist die Reaktion langsam auf Raumtemperatur erwärmt und wird mit 23 mL einer ges. Zitronensäure-Lösung versetzt. Nach abgeklungener Reaktion trennt man die Phasen, extrahiert die organische Phase zweimal mit jeweils 15 mL ges. NaCl-Lösung und trocknet schließlich über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Destillation des erhaltenen leicht gelblichen Öls erbringt 2.44 g (44%) eines farblosen Öls. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[167]</sup> [VS-KI-004]

**R<sub>f</sub>** = 0.61 (PE:EE = 3:1)

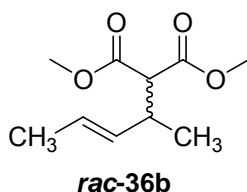
### 7.2.5 Synthese von *rac*-36a



In einem ausgeheizten 10 mL Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen werden 22.9 mg (19.81  $\mu\text{mol}$ , 10 Mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in 2 mL entgastem DCM gelöst und mittels Spritzen nacheinander 50.0 mg (198.1  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) Diphenylpropenylacetat ***rac*-35a**, 67.9  $\mu\text{L}$  (595.5  $\mu\text{mol}$ , 3.0 Äq.) Malonsäuredimethylester, 145  $\mu\text{L}$  (595.5  $\mu\text{mol}$ , 3.0 Äq.) *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) und schließlich eine Spatelspitze Kaliumacetat zugegeben. Nach 60 Minuten zeigt eine dünnschichtchromatographische Kontrolle (PE:EE = 5:1) quantitativen Umsatz an. Die Reaktion wird mit 5 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  verdünnt, über eine Kieselgel-Fritte filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EE = 9:1, Säulendimension: 1x20 cm) erhält man 42.0 mg (65%) racemisches Diphenylpropenylmalonat ***rac*-36a** als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[293]</sup> [VS-211]

$R_f = 0.30$  (PE:EE = 5:1)

### 7.2.6 Synthese von *rac*-36b

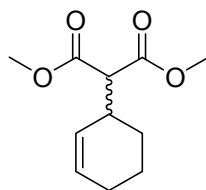


In einem ausgeheizten 10 mL Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen werden 135 mg (117  $\mu\text{mol}$ , 10 Mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in 5 mL entgastem DCM gelöst und mittels Spritzen nacheinander 150 mg (1.17 mmol, 1.0 Äq.) Dimethylpropenylacetat ***rac*-35b**, 401  $\mu\text{L}$  (3.51 mmol, 3.0 Äq.) Malonsäuredimethylester, 858  $\mu\text{L}$  (3.51 mmol, 3.0 Äq.) *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) und schließlich eine Spatelspitze Kaliumacetat zugegeben. Nach 60 Minuten zeigt eine dünnschichtchromatographische Kontrolle (PE:EE = 3:1) quantitativen Umsatz an. Die Reaktion wird mit 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  verdünnt, über

eine Kieselgel-Fritte filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EE = 13:1, Säulendimension: 1x20 cm) erhält man 56 mg (24%) racemisches Dimethylpropenylmalonat **rac-36b** als farbloses Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[294]</sup> Neben dem gewünschten *E*-konfigurierten Produkt sind <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ca. 7% des *Z*-konfigurierten Nebenproduktes zu erkennen. [VS-223]

$R_f = 0.46$  (PE:EE = 3:1)

### 7.2.7 Synthese von **rac-147**

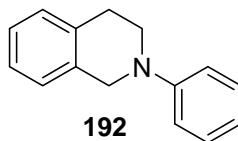


**rac-147**

In einem ausgeheizten 10 mL Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen werden 82.4 mg (71.0  $\mu$ mol, 10 Mol%) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in 2 mL entgastem DCM gelöst und mittels Spritzen nacheinander 100.0 mg (710.0  $\mu$ mol, 1.0 Äq.) Cyclohexenylacetat **rac-146**, 245  $\mu$ L (2.14 mmol, 3.0 Äq.) Malonsäuredimethylester, 523  $\mu$ L (2.14 mmol, 3.0 Äq.) *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) und schließlich eine Spatelspitze Kaliumacetat zugegeben. Nach 21 Stunden zeigt eine dünnschichtchromatographische Kontrolle (PE:EE = 3:1) noch Edukt. Dennoch wird die Reaktion mit 5 mL Et<sub>2</sub>O verdünnt, über eine Kieselgel-Fritte filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EE = 13:1, Säulendimension: 1x20 cm) erhält man 35 mg (23%) racemisches Cyclohexenylmalonat **rac-147** als farbloses Öl. Das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum führte dabei zu Ausbeuteverlusten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[167]</sup> [VS-222]

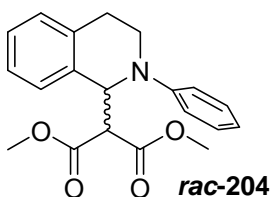
$R_f = 0.43$  (PE:EE = 3:1)

### 7.2.8 Synthese von 192



Analog Literatur<sup>[265]</sup> werden 200 mg Kupfer(I)-Iodid (1.05 mmol) und 4.25 g (20.0 mmol) Kaliumphosphat in einem Schlenkkolben vorgelegt und mit 10 mL 2-Propanol und 1.11 mL Ethylenglycol versetzt. Danach werden 1.97 mL (15.75 mmol) 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin und 1.17 mL (10.5 mmol) Iodbenzol tropfenweise mittels einer Spritze bei Raumtemperatur zugegeben. Anschließend wird für 20 Stunden auf 85 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsphase unter starkem Rühren auf 20 mL Et<sub>2</sub>O und 20 mL Wasser gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 20 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert. Danach wäscht man die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung (30 mL) und trocknet anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EE = 20:1, Säulendimension: 4x15 cm) erhält man 720 mg (22%) **192** als leicht gelbes Öl. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.<sup>[265]</sup> [VS-424, 425, 427]  $R_f = 0.28$  (PE:EE = 20:1)

### 7.2.9 Synthese von 204

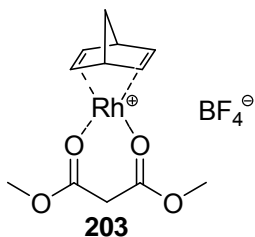


Analog Literatur<sup>[259]</sup> werden in einem Schlenkkolben 3.59 mg (25.0 µmol, 0.05 Äq.) Kupfer(I)-Bromid in 1 mL abs. THF suspendiert und unter Ausschluss von Luftsauerstoff 105 mg (500 µmol, 1.0 Äq.) 2-Phenyl-1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin zugegeben. Es folgen 66.1 mg (500 µmol, 1.0 Äq.) Malonsäuredimethylester und 91.0 µL (500 µmol, 1.0 q.) *tert*-Butylhydroperoxid (5.5 M Lösung in Decan), welches tropfenweise zugegeben wird. Nach 100 Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden 20 mL Et<sub>2</sub>O zugegeben und die Reaktion über eine Kieselgel-Fritte filtriert. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EE = 5:1, Säulendimension: 1.5x40 cm) erhält man 47 mg (28%) **204** als

leicht gelbes Öl (Literaturangabe 72%). Während der Aufreinigung konnte eine Zersetzung des gebildeten Produktes erkannt werden. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.<sup>[259]</sup> [VS-426, 432]

$R_f = 0.25$  (PE:EE = 5:1)

### 7.2.10 Synthese von 203



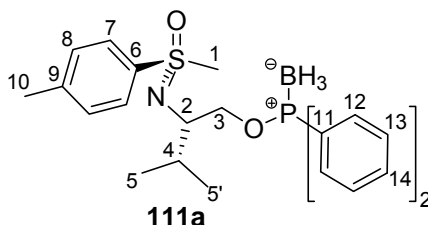
In einem Kolben werden 10.2 mg (77.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) Malonsäuredimethylester in 1 mL EtOH gelöst und bei Raumtemperatur mit 28.9 mg (77.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.)  $\text{Rh}(\text{nbd})_2\text{BF}_4$  versetzt. Die erhaltene Lösung wird nach einer Stunde Rühren ESI-massenspektrometrisch untersucht. [VS-471, 484]

**ICR-FT-ESI-MS** (EtOH):  $m/z$  (%): 371.03618 (100,  $[\text{M}^+ + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}]$ , ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Rh}_1$ : 371.03603).



## 7.3 Synthese der verwendeten C<sub>1</sub>-symmetrischen Liganden

### 7.3.1 Synthese des Liganden **111a**



In einem ausgeheizten 100 mL Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen werden 1.16 g (4.55 mmol, 1.0 Äq.) Methylsulfoximin **10** in 20 mL abs. THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 631  $\mu$ L (4.55 mmol, 1.0 Äq.) Triethylamin versetzt. Nach 20 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird die klare farblose Lösung auf 0°C gekühlt und nach weiteren 20 Minuten mit Hilfe einer Spritze langsam 817  $\mu$ L (4.55 mmol, 1.0 Äq.) Chlor-diphenylphosphin zugetropft. Es ist ein instantanes Ausfallen des aminischen Salzes zu beobachten. 30 Minuten später wird die Reaktion langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 16.5 Stunden ist auf einem DC (PE:EE = 1:4) kein Edukt mehr erkennbar.

Daher wird wieder auf 0 °C gekühlt und nach 20 Minuten Rühren bei dieser Temperatur 4.55 mL (4.55 mmol, 1.0 Äq.) Boran-THF-Komplex (1.0 M in THF) mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Die Reaktionslösung wird nach 90 minütigem Rühren langsam auf 15 mL einer ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und 20 mL Et<sub>2</sub>O gegeben und extrahiert. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit jeweils 20 mL Et<sub>2</sub>O zurückextrahiert und schließlich die vereinigten organischen Phasen mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EE = 2:1, Säulendimension 3x25 cm) erhält man 1.89 g **111a** (91%) als farbloses Öl. [VS-205, 227, 228, 240, 245]

$R_f = 0.62$  (PE:EE = 1:4)

$[\alpha]_D^{20} = +3.74$  (c = 1.00, DCM)

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 0.588 – 1.397 (m, br, BH<sub>3</sub>), 0.903 (d, 5-H<sub>3</sub>), 0.944 (d, 5'-H<sub>3</sub>), 1.958 (dq, 4-H), 2.356 (s, 10-H<sub>3</sub>), 3.030 (s, br, 1-H<sub>3</sub>), 3.099 (ddd, 2-H), 3.783 (dddd, 3-H<sub>2</sub>), 7.147 (d, 8-H<sub>2</sub>), 7.346 – 7.511 (m, 13 + 14-H<sub>6</sub>), 7.622 – 7.731 (m, 12-H<sub>4</sub>), 7.724 (d, 7-H<sub>2</sub>) ppm.

$J_{2,3} = 5.9$  Hz,  $J_{2,3'} = 10.1$  Hz,  $J_{2,4} = 4.3$  Hz,  $J_{4,5} = J_{4,5'} = 6.8$  Hz,  $J_{3,3'} = 16.0$  Hz,  $J_{7,8} = 7.9$  Hz,  $J_{3,P} = 4.0$  Hz,  $J_{3',P} = 6.8$  Hz.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 17.43$  (C-5), 19.54 (C-5'), 21.49 (C-10), 30.78 (C-4), 45.11 (C-1), 59.66 (d, C-2), 69.14 (d, C-3), 128.46 (C-7), 128.50 (d, C-13), 129.77 (C-8), 131.27 (d, C-12), 131.45 (C-12'), 131.65 (d, C-14), 131.75 (d, C-14'), 132.27 (d, C-11), 132.26 (d, C-11'), 137.38 (C-6), 143.38 (C-9) ppm.

$J_{2,P} = 7.3$  Hz,  $J_{3,P} = 2.6$  Hz,  $J_{11,P} \sim 66$  Hz (überlagert),  $J_{12,P} = 11.2$  Hz,  $J_{12',P} = 11.0$  Hz,  $J_{13,P} = 9.3$  Hz,  $J_{14,P} = 1.7$  Hz,  $J_{14',P} = 1.9$  Hz.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (202.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 105.38$  (br, s) ppm.

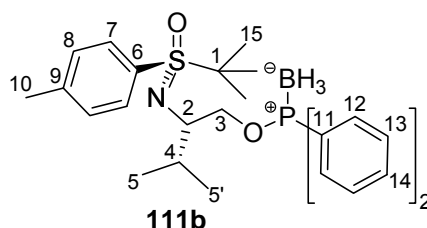
**$^{15}\text{N}$ -NMR** (50.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -279.5$  (br, s) ppm ( $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -HMBC).

**ESI-MS** (EtOH):  $m/z$  (%): 462.2 (100,  $[\text{M}-\text{BH}_3+\text{Na}]^+$ ), 476.2 (90,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

**EI-HRMS** ( $[\text{M}]$ ):  $m/z$  ber.: 453.2063  
gef.:  $453.2051 \pm 0.003$

**EI-HRMS** ( $[\text{M}-\text{H}]$ ):  $m/z$  ber.: 452.1985  
gef.:  $452.1984 \pm 0.003$

### 7.3.2 Synthese des Liganden 111b



In einem ausgeheiztem 100 mL Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen werden 1.0 g (3.36 mmol, 1.0 Äq.) *tert*-Butylsulfoximin in 20 mL abs. THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 466  $\mu\text{L}$  (3.36 mmol, 1.0 Äq.) Triethylamin versetzt. Nach 20 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird die klare farblose Lösung auf 0 °C gekühlt und nach weiteren 20 Minuten mit Hilfe einer Spritze langsam 604  $\mu\text{L}$  (3.36 mmol, 1.0 Äq.) Chlordiphenylphosphin zugetropft. Es ist ein instantanes Ausfallen des aminischen Salzes zu beobachten. Nach kompletter Zugabe wird nach 30 Minuten Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 18 Stunden gerührt. Ein DC (PE – EE = 1:4) zeigt nun deutlich Produkt auf. Daher wird wieder

auf 0 °C gekühlt und nach 20 Minuten Rühren bei dieser Temperatur 3.36 mL (3.36 mmol, 1.0 Äq.) Boran-THF-Komplex (1.0 M in THF) mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Zwei Stunden nach dieser Zugabe wird die Reaktionslösung langsam auf 15 mL einer ges. NH<sub>4</sub>Cl und 20 mL Et<sub>2</sub>O gegeben und extrahiert. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit jeweils 20 mL Et<sub>2</sub>O zurückextrahiert und schließlich die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Säulenchromatographische Aufreinigung über basischem Aluminiumoxid (PE:EE = 2:1, Säulendimension 1.5x35 cm) ergibt 235 mg (14%) **111b** als farbloses Öl. [VS-217]

$R_f = 0.62$  (PE:EE = 2:1)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 0.589 – 1.442 (m, br, BH<sub>3</sub>), 0.872 (d, 5-H<sub>3</sub>), 0.937 (d, 5'-H<sub>3</sub>), 1.296 (s, 15-H<sub>9</sub>), 1.967 (m, 4-H), 2.351 (s, 10-H<sub>3</sub>), 3.174 (br, m, 2-H), 3.875 (br, m, 3-H<sub>2</sub>), 7.090 (d, 8-H<sub>2</sub>), 7.359 – 7.556 (m, 13 + 14-H<sub>6</sub>), 7.619 – 7.7754 (m, 12-H<sub>4</sub>) 7.664 (d, 7-H<sub>2</sub>) ppm.

$J_{4,5} = J_{4,5'} = 6.8$  Hz,  $J_{7,8} = 7.9$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 17.84 (C-5), 19.36 (C-5'), 21.75 (C-10), 24.30 (C-15), 31.77 (C-4), 59.03 (C-2), 69.96 (C-3), 128.93 (d, C-13), 129.56 (C-8), 131.80 (C-12), 131.84 (C-7), 132.07 (d, C-14) ppm.

$J_{C,P}$  = nicht auswertbar wegen breiter Signale im DEPT-HSQC, ebenso fehlen quartäre C-Atome.

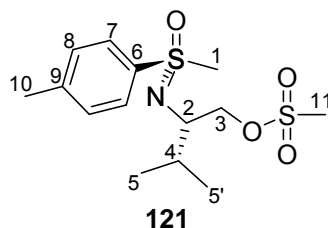
**<sup>31</sup>P-NMR** (202.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 104.62 (br, m) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = -26.88 (br, s) ppm.

**ESI-MS** (EtOH):  $m/z$  (%): 520.3 (100, [M-BH<sub>3</sub>+O+Na]<sup>+</sup>), 464.2 (7, [M-<sup>t</sup>Bu+O]<sup>+</sup>), 458.3 (88).

### 7.3.3 Synthese des Liganden 112

Zur Herstellung des Liganden **112** ist zuerst die Synthese des mesylierten Methylsulfoximins **121** erforderlich (A), welches ohne weitere Aufreinigung zum Liganden **112** umgesetzt wird (B).



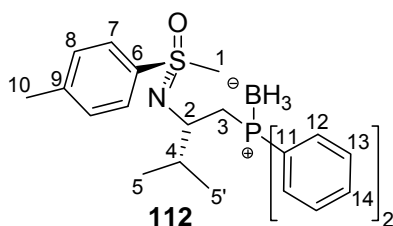
(A) In einem ausgeheizten 50 mL Schlenkkolben werden mittels einer Pasteurpipette im Argon-Gegenstrom 162 mg (634  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) öliges Methylsulfoximin überführt und in 11 mL abs. DCM gelöst. Danach werden 177  $\mu\text{L}$  (1.27 mmol, 2.0 Äq.) Triethylamin zugesetzt und die farblose Lösung auf 0 °C gekühlt. Nach 30 Minuten Rühren bei dieser Temperatur werden 221 mg (1.27 mmol, 2.0 Äq.) Methansulfonsäureanhydrid in 2.9 mL abs. DCM über ein Septum zugegeben. Eine dünnschichtchromatographische Kontrolle (PE:EE = 1:4) zeigt nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden nahezu quantitative Bildung des Produktes. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung auf eine Mischung von 15 mL Wasser/Eis gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase einmal mit 15 mL DCM extrahiert. WICHTIG: Keine Zugabe von Chlorid-Ionen! Substitutionsgefahr! Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Man erhält 229 mg (99%) eines leicht gelben Öls, welches ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wird. [VS-269, 271]

$R_f = 0.33$  (PE:EE = 1:4)

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 0.969 (d, 5- $\text{H}_3$ ), 0.995 (d, 5'- $\text{H}_3$ ), 1.879 (dqq, 4-H), 2.437 (s, 10- $\text{H}_3$ ), 2.940 (s, 11- $\text{H}_3$ ), 3.079 (s, 1- $\text{H}_3$ ), 3.187 (ddd, 2-H), 4.049 (dd, 3-H), 4.142 (dd, 3'-H), 7.352 (d, 8- $\text{H}_2$ ), 7.849 (d, 7- $\text{H}_2$ ) ppm.

$J_{2,3} = 5.1$  Hz,  $J_{2,3'} = 6.7$  Hz,  $J_{2,4} = 4.5$  Hz,  $J_{4,5} = J_{4,5'} = 6.8$  Hz,  $J_{3,3'} = 9.8$  Hz,  $J_{7,8} = 8.3$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 17.94 (C-5), 19.32 (C-5'), 21.69 (C-10), 31.39 (C-4), 37.41 (C-11), 44.96 (C-1), 58.69 (C-2), 72.23 (C-3), 128.58 (C-7), 130.61 (C-8), 137.42 (C-6), 143.90 (C-9) ppm.



(B) In einem ausgeheizten 50 mL Schlenkkolben mit Magnetührstäbchen werden zu einer Lösung von 254 mg (1.27 mmol, 2.0 Äq.) Boran-Diphenylphosphan-Komplex in 5.8 mL abs. THF 285 mg (2.54 mmol, 4.0 Äq.) Kalium-*tert*-butylat gegeben und 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dieser Suspension werden schließlich 211 mg (634  $\mu$ mol, 1.0 Äq.) des mesylierten Sulfoximins **121** in 0.6 mL abs. THF gelöst zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 14 Stunden ist dünnschichtchromatographisch (PE:EE = 1:3) kein Edukt mehr erkennbar. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung auf jeweils 10 mL einer ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  gegeben und stark geschüttelt. Nach Phasentrennung wird die organische Phase dreimal mit jeweils 15 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Durch flash-säulenchromatographische Aufreinigung (PE:EE = 4:1, Säulendimension 3x25 cm) können 250 mg (90%) des Liganden **112** als farbloser Festkörper erhalten werden. [VS-273, 275]

$R_f = 0.58$  (PE:EE = 1:4)

Smp.: 129 °C

$[\alpha]_D^{20} = +3.68$  ( $c = 1.01$ , DCM)

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 0.641 - 1.361$  (m, br,  $\text{BH}_3$ ), 0.764 (d, 5- $\text{H}_3$ ), 0.939 (d, 5'- $\text{H}_3$ ), 1.901 (dq, 4-H), 2.319 (dddd, 3-H), 2.417 (s, 10- $\text{H}_3$ ), 2.583 (dddd, 3'-H), 2.725 (s, 1- $\text{H}_3$ ), 3.449 (m, 2-H), 7.269 (d, 8- $\text{H}_2$ ), 7.361 – 7.489 (m, 13 + 14- $\text{H}_6$ ), 7.579 (d, 7- $\text{H}_2$ ), 7.614 – 7.838 (m, 12- $\text{H}_4$ ) ppm.

$J_{2,3} = 6.0$  Hz,  $J_{2,3'} = 6.9$  Hz,  $J_{2,4} = 2.8$  Hz,  $J_{3,3'} = 14.5$  Hz,  $J_{4,5} = J_{4,5'} = 6.8$  Hz,  $J_{7,8} = 8.2$  Hz,  $J_{3,p} = 9.1$  Hz,  $J_{3',p} = 13.8$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 17.21$  (C-5), 18.06 (C-5'), 21.58 (C-10), 30.20 (d, C-3), 34.06 (d, C-4), 44.63 (C-1), 56.59 ("d", C-2), 128.40 (d, C-13), 129.46 (C-7), 128.73 (d, C-13'), 129.96 (C-8), 130.36 (d, C-11, überlagert), 130.86 (m, C-14), 131.97 (d, C-12), 132.94 (C-12'), 136.26 (br, C-6), 143.55 (C-9) ppm.

$J_{3,P} = 34.3$  Hz,  $J_{4,P} = 6.3$  Hz,  $J_{11,P} =$  überlagert,  $J_{11',P} =$  überlagert,  $J_{12,P} = 9.1$  Hz,  $J_{12',P} = 9.5$  Hz,  $J_{13,P} = 9.8$  Hz,  $J_{13',P} = 9.3$  Hz.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 14.43$  (br, m) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -39.4$  (br, s) ppm.

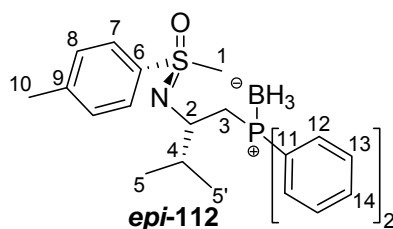
ESI-MS (EtOH):  $m/z$  (%): 462.1 (100,  $[\text{M}-\text{BH}_3+\text{K}]^+$ ), 460.2 (52,  $[\text{M}-\text{BH}_3+\text{Na}]^+$ ), 446.2 (57,  $[\text{M}-\text{BH}_3+\text{Na}]^+$ ).

$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{BNOPS}$ (437.38)	ber.:	C 68.65	H 7.60	N 3.20
	gef.:	C 68.58	H 7.62	N 3.21

### 7.3.4 Synthese des Liganden *epi*-112

(A) Analog der Herstellung des mesylierten Sulfoximins **121** werden ausgehend von 203 mg (794  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) des *S*-epimeren Methylsulfoximins durch Reaktion mit 222  $\mu\text{L}$  (1.59 mmol, 2.0 Äq.) Triethylamin, 276 mg (1.59 mmol, 2.0 Äq.) Methansulfonsäureanhydrid und analoger Aufarbeitung 265 mg (99%) des mesylierten Sulfoximins *epi*-**121** erhalten. [VS-276]

$R_f = 0.41$  (PE:EE = 1:4)



(B) Dem Protokoll der Herstellung des Liganden **112** folgend erhält man nach der Umsetzung von 318 mg (1.59 mmol, 2.0 Äq.) Boran-Diphenylphosphan-Komplex mit 357 mg (3.18 mmol, 4.0 Äq.) Kalium-*tert*-butylat, anschließender Zugabe von 265 mg (795  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) *epi*-**121**, analoger Aufarbeitung und flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EE = 4:1, Säulendimension 3x25 cm) 263 mg (75%) des Liganden *epi*-**112** als farblosen Festkörper. [VS-277]

$R_f = 0.66$  (PE:EE = 1:4)

**Smp.:** 154 °C

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -72.4$  ( $c = 0.45$ , DCM)

**$^1\text{H}$ - $\{^3\text{P}\}$ -NMR** (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 0.607 - 1.380$  (m, br,  $\text{BH}_3$ ), 0.847 (d, 5- $\text{H}_3$ ), 0.862 (d, 5'- $\text{H}_3$ ), 1.964 (dq, 4-H), 2.385 (s, 10- $\text{H}_3$ ), 2.402 (dd, 3-H), 2.759 (dd, 3'-H), 2.937 (s, br, 1- $\text{H}_3$ ), 3.578 (ddd, 2-H), 7.156 (d, 8- $\text{H}_2$ ), 7.357 – 7.454 (m, 13 + 14- $\text{H}_6$ ), 7.460 (d, 7- $\text{H}_2$ ), 7.644 – 7.809 (m, 12- $\text{H}_4$ ) ppm.

$J_{2,3} = J_{2,3'} = 6.4$  Hz,  $J_{2,4} = 2.8$  Hz,  $J_{4,5} = J_{4,5'} = 6.8$  Hz,  $J_{3,3'} = 14.7$  Hz,  $J_{7,8} = 8.0$  Hz.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 18.53$  (C-5), 17.18 (C-5'), 21.53 (C-10), 30.28 (d, C-3), 33.93 (d, C-4), 43.68 (C-1), 56.49 (d, C-2), 128.09 (C-7), 128.61 (d, C-13), 128.73 (d, C-13'), 129.54 (C-8), 129.94 (d, C-11), 130.83 (br, m, C-14, C-14'), 131.70 (d, C-11'), 131.96 (d, C-12), 132.83 (d, C-12'), 137.62 (C-6), 143.19 (C-9) ppm.

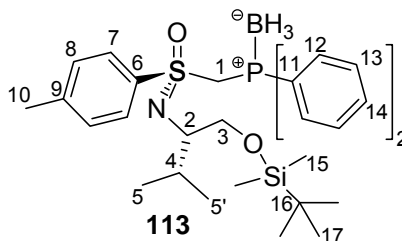
$J_{2,\text{P}} = 2.2$  Hz,  $J_{3,\text{P}} = 34.4$  Hz,  $J_{4,\text{P}} = 6.2$  Hz,  $J_{11,\text{P}} = 55.1$  Hz,  $J_{11',\text{P}} = 52.0$  Hz,  $J_{12,\text{P}} = 9.2$  Hz,  $J_{12',\text{P}} = 8.2$  Hz,  $J_{13,\text{P}} = 14.1$  Hz,  $J_{13',\text{P}} = 13.7$  Hz.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (202.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 14.0$  (br, s) ppm.

**ESI-MS** (EtOH):  $m/z$  (%): 460.2 (100,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ), 446.2 (77,  $[\text{M}-\text{BH}_3+\text{Na}]^+$ ).

**EI-HRMS** ( $[\text{M}-1]$ ):  $m/z$  ber.: 436.2036  $\pm$  0.003  
gef.: 436.2018

### 7.3.5 Synthese des Liganden 113



In einem 50 mL Schlenkkolben mit Magnetührstäbchen werden 447 mg (1.209 mmol, 1.0 Äq.) des OTBS-geschützten Methylsulfoximins **124** in 5 mL abs. THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit 532  $\mu\text{L}$  (1.33 mmol, 1.1 Äq.) einer 2.5 M BuLi-Lösung (etwa 2.5 M in Hexan) mittels einer Spritze langsam zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wird für weitere 30 Minuten auf 0 °C erwärmt und schließlich 370 mg

(1.33 mmol, 1.1 Äq.) Phenyldiphenylphosphinit **130** in 2.5 mL abs. THF zugetropft. Dünnschichtchromatographische Kontrolle (PE:EE = 5:1) zeigt nach einer Stunde Reaktionszeit noch deutlich Edukt auf, worauf die Reaktion für weitere 120 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wird. Zur Boranierung der Phosphaneinheit wird die Reaktion auf 0 °C gekühlt, 1.33 mL (1.33 mmol, 1.1 Äq.) Boran-THF-Komplex (1 M in THF) über ein Septum zugegeben und für weitere 16 Stunden gerührt, wobei langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung auf 10 mL 2 N NaOH gegeben und kräftig extrahiert. Diesen Vorgang wiederholt man solange, bis kein Phenol mehr über dünnschichtchromatographische Kontrolle zu erkennen ist. Letztlich wird die organische Phase mit 20 mL ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen, die wässrige Phase dreimal mit je 20 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert und vereinigten organischen Phasen gegen ges. NaCl-Lösung geschüttelt. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum und flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EE = 12:1, Säulendimension 1.5x45 cm) erhält man 217 mg (31%) des Liganden **113** als farbloses Öl. [VS-329]

$R_f = 0.55$  (PE:EE = 2:1)

$[\alpha]_D^{20} = +8.33$  (c = 1.2, MeOH)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = -0.040 (s, 15-H<sub>3</sub>), -0.033 (s, 15'-H<sub>3</sub>), 0.843 (s, 17-H<sub>9</sub>), 0.420 – 1.398 (m, br, BH<sub>3</sub>), 0.765 (d, 5-H<sub>3</sub>), 0.854 (d, 5'-H<sub>3</sub>), 1.894 (dqq, 4-H), 2.381 (s, 10-H<sub>3</sub>), 2.962 (ddd, 2-H), 3.399 (dd, 3-H), 3.443 (dd, 3'-H), 4.089 (dd, 1-H), 4.478 (dd, 1'-H), 7.154 (d, 8-H<sub>2</sub>), 7.337 – 7.531 (m, 13 + 14-H<sub>6</sub>), 7.593 (d, 7-H<sub>2</sub>), 7.633 – 7.861 (m, 12-H<sub>4</sub>) ppm.

$J_{1,1'} = 15.3$  Hz,  $J_{2,3} = 6.0$  Hz,  $J_{2,3'} = 7.8$  Hz,  $J_{2,4} = 3.0$  Hz,  $J_{4,5} = J_{4,5'} = 6.8$  Hz,  $J_{3,3'} = 10.0$  Hz,  $J_{7,8} = 8.0$  Hz,  $J_{1,P} = 8.5$  Hz,  $J_{1',P} = 5.7$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = -5.28 (C-15), -5.17 (C-15'), 16.59 (C-5), 18.48 (C-16), 20.15 (C-5'), 21.66 (C-10), 26.13 (C-17), 29.72 (C-4), 54.42 (d, C-1), 62.11 (C-2), 65.57 (C-3), 126.90 (d, C-11), 127.65 (d, C-11'), 128.65 (d, C-13), 128.85 (d, C-13'), 129.68 (C-7), 129.68 (C-8), 131.57 (d, C-14), 131.60 (d, C-14'), 133.32 (d, C-12), 133.16 (d, C-12'), 137.44 (C-6), 143.68 (C-9) ppm.

$J_{1,P} = 21.1$  Hz,  $J_{11,P} = 56.4$  Hz,  $J_{11',P} = 57.9$  Hz,  $J_{12,P} = 9.8$  Hz,  $J_{12',P} = 9.8$  Hz,  $J_{13,P} = 10.7$  Hz,  $J_{13',P} = 10.7$  Hz,  $J_{14,P} = 2.6$  Hz,  $J_{14',P} = 2.6$  Hz.

**<sup>31</sup>P-NMR** (202.45 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 14.78 (br, s) ppm.



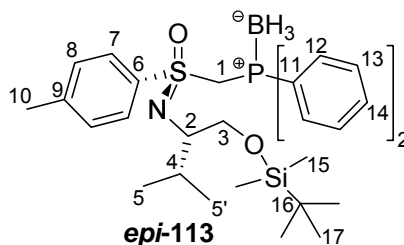
$^{15}\text{N}$ -NMR (50.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -267.6$  (br, s) ppm ( $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -HMBC).

EI-MS:  $m/z$  (%): 553 (1,  $[\text{M}-\text{BH}_3]$ ), 510 (2,  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{BH}_3]$ ), 408 (28,  $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{17}\text{OSi}]$ ), 199 (100,  $[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BP}]$ ).

EI-HRMS ( $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{BH}_3]$ ): $m/z$	ber.: 510.2052
	gef.: $510.2071 \pm 0.003$

EI-HRMS ( $[\text{M}-\text{BH}_3]$ ): $m/z$	ber.: 553.2600
	gef.: $553.2535 \pm 0.006$

### 7.3.6 Synthese des Liganden *epi*-113



In einem 25 mL Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen werden 316 mg (854  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) des OTBS-geschützten Methylsulfoximins *epi*-124 in 5 mL abs. THF gelöst, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und bei dieser Temperatur mit 376  $\mu\text{L}$  (940  $\mu\text{mol}$ , 1.1 Äq.) einer 2.5 M BuLi-Lösung (etwa 2.5 M in Hexan) mittels einer Spritze langsam zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wird für weitere 90 Minuten auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt und schließlich 262 mg (940  $\mu\text{mol}$ , 1.1 Äq.) Phenyldiphenylphosphinit **130** in 2.5 mL abs. THF zugetropft. Dünnschichtchromatographische Kontrolle (PE:EE = 2:1) zeigt nach 16 Stunden Reaktionszeit noch deutlich Edukt. Dennoch wird zur Boranierung der Phosphaneinheit die Reaktion auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt, 940  $\mu\text{L}$  (940  $\mu\text{mol}$ , 1.1 Äq.) Boran-THF-Komplex (1 M in THF) über ein Septum zugegeben und für weitere 5 Stunden gerührt, wobei langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung auf 10 mL 2 N NaOH gegeben und kräftig extrahiert. Diesen Vorgang wiederholt man solange, bis kein Phenol mehr über dünnschichtchromatographische Kontrolle zu erkennen ist. Letztlich wird die organische Phase mit 20 mL ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen, die wässrige Phase dreimal mit je 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und vereinigten organischen Phasen gegen ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung geschüttelt. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum und flash-säulenchromatographischer

Aufreinigung (PE:EE = 12:1, Säulendimension 1.5x45 cm) erhält man 184 mg (38%) des Liganden **113** als farbloses Öl. [VS-542]

$R_f = 0.51$  (PE:EE = 2:1)

$[\alpha]_D^{20} = -21.11$  (c = 0.9, MeOH)

$^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -0.040$  (s, 15- $\text{H}_3$ ),  $-0.033$  (s, 15'- $\text{H}_3$ ), 0.762 (d, 5- $\text{H}_3$ ), 0.820 (s, 17- $\text{H}_9$ ), 0.843 (d, 5'- $\text{H}_3$ ), 0.908 – 1.398 (m, br,  $\text{BH}_3$ ), 1.808 (dq, 4-H), 2.393 (s, 10- $\text{H}_3$ ), 2.937 (ddd, 2-H), 3.398 (dd, 3-H), 3.436 (dd, 3'-H), 4.025 (dd, 1-H), 4.579 (dd, 1'-H), 7.180 (d, 8- $\text{H}_2$ ), 7.335 – 7.535 (m, 13 + 14- $\text{H}_6$ ), 7.598 (d, 7- $\text{H}_2$ ), 7.693 – 7.864 (m, 12- $\text{H}_4$ ) ppm.

$J_{1,1'} = 15.4$  Hz,  $J_{2,3} = 6.5$  Hz,  $J_{2,3'} = 7.1$  Hz,  $J_{2,4} = 3.8$  Hz,  $J_{4,5} = J_{4,5'} = 6.9$  Hz,  $J_{3,3'} = 10.0$  Hz,  $J_{7,8} = 8.3$  Hz.

$^{13}\text{C}$ -NMR (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -5.20$  (C-15),  $-5.09$  (C-15'), 16.90 (C-5), 18.51 (C-16), 20.72 (C-5'), 21.61 (C-10), 26.17 (C-17), 29.80 (C-4), 54.42 (d, C-1), 62.29 (C-2), 66.24 (C-3), 128.57 (d, C-13), 128.80 (d, C-13'), 128.90 (C-7), 129.70 (C-8), 131.57 (m, C-14), 133.49 (d, C-12), 133.57 (C-12'), 137.63 (C-6), 143.66 (C-9) ppm. C-11 möglicher Weise überlagert.

$J_{1,\text{P}} = 20.6$  Hz,  $J_{12,\text{P}} = 9.9$  Hz,  $J_{12',\text{P}} = 9.8$  Hz,  $J_{13,\text{P}} = 10.3$  Hz,  $J_{13',\text{P}} = 10.5$  Hz.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 14.38$  (br, s) ppm.

$^{15}\text{N}$ -NMR (50.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = -265.8$  (br, s) ppm ( $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -HMBC).

EI-MS:  $m/z$  (%): 553 (1,  $[\text{M}-\text{BH}_3]$ ), 510 (4,  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{BH}_3]$ ), 408 (54,  $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{17}\text{OSi}]$ ), 199 (100,  $[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BP}]$ ).

EI-HRMS ( $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{17}\text{OSi}]$ ):  $m/z$

ber.: 408.1552

gef.:  $408.1574 \pm 0.003$

EI-HRMS ( $[\text{M}-\text{BH}_3]$ ):  $m/z$

ber.: 553.2600

gef.:  $553.2580 \pm 0.006$

## 7.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Deboranierung der Liganden

### 7.4.1 Deboranierung der $C_1$ -symmetrischen Liganden

In einem ausgeheizten, spitzen Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen wird der Ligand in absolutierten und frisch entgasten Toluol (etwa 1 mL pro 0.01 mmol) gelöst und mit 1.0 Äq. DABCO versetzt. Auf den Schlenkkolben wird ein Argon-gefüllter Ballon mittels einer 90 °-Kern-Olive aufgesetzt und die Reaktionslösung 4.5 Stunden auf 75 °C erwärmt. Der Grad der Deboranierung kann dabei mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt werden. Die deboranierten phosphinitischen und phosphanischen Liganden weisen im Vergleich zu den boranierten Edukten ein unpolareres Laufverhalten auf.

Nach vollständiger Deboranierung wird das Lösungsmittel im Hochvakuum unter starkem Rühren mit dem Rührfisch entfernt und der erhaltene Rückstand im Hochvakuum unter gediegemem Erwärmen des Kolbens mindestens 30 Minuten getrocknet. Nun werden entgastes Wasser und entgaster Diethylether (Verhältnis etwa 1:6 [v/v]) zugegeben und die Reaktionsmischung für 15 Minuten stark durchmischt. Nach Abstellen des Rührers und Separation der Phasen wird die wässrige mittels einer Spritze entfernt, die verbleibende organische Phase durch einen Argon-gespülten, hydrophoben PTFE-Spritzenfilter (0.45 µm) abgezogen und mit etwas zugesetztem Diethylether nachgewaschen. Die organische Phase wird nach Abnahme des Spritzenfilters in einen separaten, frisch ausgeheizten Schlenkkolben überführt und der nun aufgereinigte Ligand im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit.

### 7.4.2 Deboranierung der $C_2$ -symmetrischen Liganden

Die Prozedur zur Deboranierung der  $C_2$ -symmetrischen Liganden unterscheidet sich lediglich in der zugesetzten Menge an DABCO von der Deboranierungsmethode der  $C_1$ -symmetrischen Liganden (siehe Kapitel 7.4.1). Es werden jeweils 1.2 - 1.5 Äq. pro zu deboranierende Phosphor-Funktionalität zugegeben. Nach der Aufarbeitung kann  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch kein DABCO nachgewiesen werden.

## 7.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Komplexierung von Palladium durch C<sub>1</sub>-symmetrische Liganden

### 7.5.1 Komplexierung von Palladium durch Liganden d111a

Zur NMR-spektroskopischen Verfolgung der Komplexierung von Palladium durch den deboranierten Liganden **d111a** werden von diesem 37 mg (81.60  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) in einem ausgeheizten NMR-Röhrchen vorgelegt und in frisch entgastem und absolutiertem  $\text{CDCl}_3$  gelöst (die Entschützung und Aufarbeitung des Liganden erfolgt analog der Arbeitsvorschrift Kapitel 7.4.1). Das NMR-Röhrchen wird mit einem Septum verschlossen und alle folgenden Manipulationen unter Argon-Schutzgas durchgeführt (Kanülen-Technik als Schlenkersatz).

Nach Aufnahme eines  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums des entschützten Liganden (113.04 ppm, referenziert gegen 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ) gibt man nacheinander 7.46 mg (20.40  $\mu\text{mol}$ , 0.25 Äq.), 5.97 mg (16.32  $\mu\text{mol}$ , 0.20 Äq.) und schliesslich wieder 7.46 mg (20.40  $\mu\text{mol}$ , 0.25 Äq.) Allylpalladiumchlorid-Dimer als Festkörper hinzu, schüttelt die erhaltenen, klaren Lösungen jeweils sanft für fünf Minuten und analysiert diese erneut mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie. Eine fortlaufende Durchmischung der Lösungen im NMR-Magneten soll durch Rotation der Probe während der Aufnahme garantiert werden. Die erhaltenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind in Kapitel 4.2.2, Abbildung 4.6, Seite 73 gezeigt. [VS-237]

### 7.5.2 Komplexierung von Palladium durch Liganden d112

In einem NMR-Röhrchen werden 13.68 mg (31.27  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) des deboranierten Liganden **112** vorgelegt und in frisch entgastem und absolutiertem  $\text{CDCl}_3$  gelöst (die Entschützung und Aufarbeitung des Liganden erfolgt analog der Arbeitsvorschrift Kapitel 7.4.1). Das NMR-Röhrchen wird mit einem Septum verschlossen und alle folgenden Manipulationen unter Argon-Schutzgas durchgeführt (Kanülen-Technik als Schlenkersatz).

Zu dieser klaren, farblosen Lösung gibt man nacheinander jeweils zwei Portionen von 2.81 mg (7.81  $\mu\text{mol}$ , 0.25 Äq.) Allylpalladiumchlorid-Dimer als Festkörper, schüttelt die erhaltenen Lösungen sanft für fünf Minuten und analysiert diese mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie. Eine fortlaufende Durchmischung der Lösungen im NMR-Magneten soll durch Rotation der Probe während der Aufnahme garantiert werden. Die erhaltenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind in Kapitel 4.2.2, Abbildung 4.7, Seite 76 gezeigt. [VS-293]

## 7.6 AAV zur Durchführung der Palladium-katalysierten Substitutions-Reaktionen (AAA-Katalysen)

### Allgemeine Bemerkungen

Das verwendete absolutierte Lösungsmittel wurde vor Verwendung dreimal mit der „pump-thaw-freeze“-Methode entgast. Die eingesetzten Liganden wurde in einem gesonderten Kolben vorab deboraniert und aufgearbeitet (vergleiche 4.2.1 (Seite 69) und Kapitel 7.4 (Seite 181))

Die Enantiomerenüberschüsse der entstandenen Produkte werden durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei werden im Fall von **36a** 20 Mol%, **36b** 10 Mol% und von **147** 15 Mol%  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$  als chiralem Shift-Reagenz zugegeben. Die absoluten Konfigurationen werden durch Vergleich mit Literaturdaten ermittelt (siehe hierzu Kapitel 4.3.1.1).

### Allylische Substitutionen

In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen werden die deboranierten und aufgearbeiteten Liganden in dem eingesetzten absolutierten Lösungsmittel (1 mL pro 0.030 mmol Ligand) gelöst, mit 0.50 Äq. (bezogen auf die Menge des eingesetzten Liganden) Allylpalladiumchlorid-Dimer versetzt und mindestens 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Somit soll eine quantitative Komplexierung des Palladiums durch den Liganden garantiert werden. Danach wird 1.0 Äq. des im entsprechenden Lösungsmittel gelöste Allylacetat (1 mL pro 0.30 mmol) mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Es folgen 3.0 Äq. (bezogen auf eingesetzten Propenylacetat) Malonsäuredimethylester und 3.0 Äq. *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) als Reinstoffe, danach eine Mikrospatelspitze Kaliumacetat. Die Reaktionen werden jeweils bis zum vollständigen Umsatz gerührt, wobei der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt wird.

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit  $\text{Et}_2\text{O}$  verdünnt, über eine Kieselgel-Fritte filtriert, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  nachgespült und das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wird flash-säulenchromatographisch (PE:EE = 9:1) aufgereinigt.

**Beispiel:** AAA unter Verwendung des Liganden *epi*-**112** (Kapitel 4.3.2.2, Tabelle 4.1, Eintrag 7)

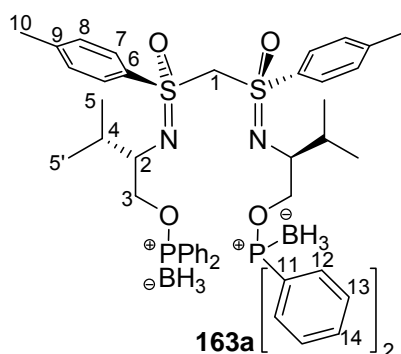
In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkkolben mit Magnetührstäbchen werden 9.7 mg (23.0  $\mu\text{mol}$ , 10 Mol%) des deboranierten und aufgearbeiteten Ligand **epi-d112** in 0.76 mL abs. DCM gelöst, mit 4.20 mg (11.5  $\mu\text{mol}$ , 5 Mol%) Allylpalladiumchlorid-Dimer versetzt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 58.0 mg (230  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) Diphenylpropenylacetat, gelöst in 0.76 mL abs. DCM, mit Hilfe einer Spritze zugegeben. Es folgen 78.8  $\mu\text{L}$  (690.0 mmol, 3.0 Äq.) Malonsäuredimethylester und 169  $\mu\text{L}$  (690.0  $\mu\text{mol}$ , 3.0 Äq.). *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) als Reinstoffe, danach eine Mikrospatelspitze Kaliumacetat. Die Reaktion wird 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach dünn-schichtchromatographischer Kontrolle (PE:EE = 5:1) kann nun kein Edukt mehr nachgewiesen werden. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit Et<sub>2</sub>O verdünnt, über eine Kieselgel-Fritte filtriert, mit Et<sub>2</sub>O nachgespült und das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wird flash-säulenchromatographisch (PE:EE = 9:1, Säulendimension 1x25 cm) aufgereinigt. Man erhält 71 mg (95%) des Produktes **36a** als farbloses Öl. [VS-283]

Von diesem werden 9 mg entnommen, mit 20 Mol% Eu(hfc)<sub>3</sub> versetzt und der Enantiomerenüberschuss über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt. Der Enantiomerenüberschuss wird auf 95% bestimmt.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +19.64 \text{ (c = 1.40, DCM)}$$

## 7.7 Synthese der verwendeten C<sub>2</sub>-symmetrischen Liganden

### 7.7.1 Synthese des Liganden 163a



In einem Schlenkkolben mit Magnetührstäbchen werden 500 mg (1.01 mmol, 1.0 Äq.) des Bis(sulfoximin)s **11** in 6 mL abs. THF gelöst, mit 560  $\mu\text{L}$  (4.04 mmol, 2.0 Äq.) Triethylamin versetzt und für 50 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die klare, farblose

Lösung auf 0 °C gekühlt und 399 µL (2.22 mmol, 1.1 Äq.) Chlordiphenylphosphan langsam mittels einer Spritze zugegeben. Die Reaktion wird über 18 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Dünnschichtchromatographische Kontrolle (PE:EE = 1:1) zeigt nun vollständigen Umsatz. Die Reaktion wird wieder auf 0 °C abgekühlt und 4.04 mL (2.02 Äq.) BH<sub>3</sub>·THF-Komplex (1M in THF) zugegeben. Eine <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Analyse zeigt nach drei Stunden quantitative Boranierung. Zur Aufarbeitung wird die Reaktion auf jeweils 10 mL ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und Et<sub>2</sub>O gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit 10 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Extraktion der vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung, Trocknung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EE = 6:1, Säulendimension 2.5x35 cm) werden 798 mg (91%) **163a** als farbloser Schaum erhalten. [VS-HH-004]

$R_f = 0.64$  (EE:PE = 1:1)

$[\alpha]_D^{20} = -57.8$  (c = 1.5, DCM)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 0.568 – 1.368 (m, br, 2 · BH<sub>3</sub>), 0.839 (d, 5-H<sub>6</sub>), 0.896 (d, 5'-H<sub>6</sub>), 1.901 (dq, 4-H<sub>2</sub>), 2.375 (s, 10-H<sub>6</sub>), 3.219 (ddd, 2-H<sub>2</sub>), 3.797 (dddd, 3-H<sub>4</sub>), 4.796 (s, br, 1-H<sub>2</sub>), 7.142 (d, 8-H<sub>4</sub>), 7.365 – 7.505 (m, 13 + 14-H<sub>12</sub>), 7.629 (d, 7-H<sub>4</sub>), 7.649 – 7.739 (m, 12-H<sub>8</sub>) ppm.

$J_{2,3} = 6.0$  Hz,  $J_{2,3'} = 9.9$  Hz,  $J_{2,4} = 4.0$  Hz,  $J_{4,5} = J_{4,5'} = 6.8$  Hz,  $J_{3,3'} = 15.5$  Hz,  $J_{7,8} = 8.0$  Hz,  $J_{3,P} = 4.5$  Hz,  $J_{3',P} = 7.3$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 17.26 (C-5), 19.92 (C-5'), 21.73 (C-10), 30.70 (C-4), 60.21 (d, C-2), 69.23 (d, C-3), 72.21 (C-1), 128.67 (d, C-13), 129.56 (C-7), 129.60 (C-8), 131.43 (d, C-12), 131.56 (d, C-12'), 131.85 (d, C-14), 131.90 (d, C-14'), 132.11 (d, C-11), 132.13 (d, C-11'), 135.25 (C-6), 144.13 (C-9) ppm.

$J_{2,P} = 7.5$  Hz,  $J_{3,P} = 4.5$  Hz,  $J_{11,P} = 61.1$  Hz,  $J_{11',P} = 63.8$  Hz,  $J_{12,P} = 11.4$  Hz,  $J_{12',P} = 11.3$  Hz,  $J_{13,P} = 10.3$  Hz,  $J_{14,P} = 2.4$  Hz,  $J_{14',P} = 2.1$  Hz.

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 105.1 (br, m) ppm.

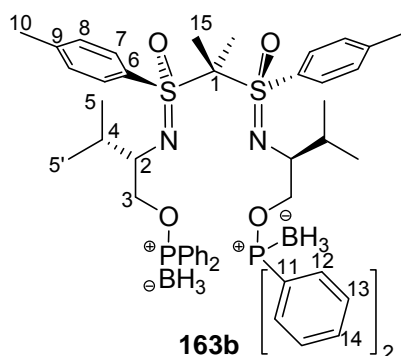
**<sup>15</sup>N-NMR** (50.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = -272.5 (br, s) ppm (<sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N-HMBC).

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = -40.64 (br, s) ppm.

**ESI-MS** (EtOH):  $m/z$  (%): 885.6 (100,  $[M-2BH_3+Na]^+$ ), 899.3 (56,  $[M-BH_3+Na]^+$ ), 913.5 (47,  $[M+Na]^+$ ).

<b>C<sub>49</sub>H<sub>62</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub></b> (890.38)	ber.: C 66.07	H 7.02	N 3.15
	gef.: C 66.07	H 7.07	N 3.06

### 7.7.2 Synthese des Liganden **163b**



In einem 10 mL Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen werden 132 mg (148  $\mu$ mol, 1.0 Äq.) des Liganden **163a** in 2.5 mL abs. THF gelöst, auf 0 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit 36.58 mg (326  $\mu$ mol, 2.2 Äq.) Kalium-*tert*-butylat, welches in 1.5 mL abs. THF suspendiert wird, versetzt. Die erhaltene Suspension wird 30 Minuten gerührt und anschließend 20.29  $\mu$ L (326  $\mu$ mol, 2.2 Äq.) Methyljodid mittels einer Spritze zugegeben. Die Reaktion wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und insgesamt für 16 Stunden gerührt. Dünnschichtchromatographische Kontrolle (PE:EE = 1:1) zeigt quantitativen Umsatz. Zur Aufarbeitung wird die Reaktion auf 5 mL einer ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und 5 mL Et<sub>2</sub>O gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit 10 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Extraktion der vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung, Trocknung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und flash-säulenchromatographischer Aufreinigung (PE:EE = 8:1, Säulendimension 1x25 cm) werden 133 mg (91%) **163b** als farbloser Schaum erhalten. [VS-535, 539]

$R_f = 0.41$  (EE:PE = 1:1)

$[\alpha]_D^{20} = 5.79$  ( $c = 1.5$ , DCM)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 0.58 – 1.386 (m, br, 2 · BH<sub>3</sub>), 0.657 (d, 5-H<sub>6</sub>), 0.744 (d, 5'-H<sub>6</sub>), 1.760 (dq, 4-H<sub>2</sub>), 1.818 (br, s, 15-H<sub>6</sub>), 2.350 (s, 10-H<sub>6</sub>), 3.089 (m, 2-H<sub>2</sub>),



3.783 (m, 3-H<sub>4</sub>), 7.087 (d, 8-H<sub>4</sub>), 7.370 – 7.545 (m, 13 + 14-H<sub>12</sub>), 7.598 – 7.684 (m, 12-H<sub>8</sub>), 7.689 (d, 7-H<sub>4</sub>) ppm.

$J_{2,4} = 3.6$  Hz,  $J_{4,5} = J_{4,5'} = 6.8$  Hz,  $J_{7,8} = 8.0$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 17.56$  (C-5), 19.00 (C-5'), 20.26 (C-15), 21.66 (C-10), 31.52 (C-4), 59.83 (d, C-2), 69.04 (br, "s", C-3), 87.43 (C-1), 128.60 (d, C-13), 128.62 (d, C-13'), 128.99 (C-8), 131.30 (d, C-12), 131.47 (d, C-12'), 131.83 (d, C-14), 131.860 (d, C-14'), 131.99 (C-7), 132.02 (d, C-11), 132.12 (d, C-11'), 133.93 (C-6), 143.76 (C-9) ppm.

$J_{2,P} = 7.3$  Hz,  $J_{3,P} = 3.3$  Hz,  $J_{11,P} = 64.0$  Hz,  $J_{11',P} = 63.1$  Hz,  $J_{12,P} = J_{12',P} = 9.8$  Hz,  $J_{13,P} = J_{13,P'} = 10.5$  Hz,  $J_{14,P} = J_{14',P} = 2.4$  Hz.

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 104.6$  (br, s) ppm.

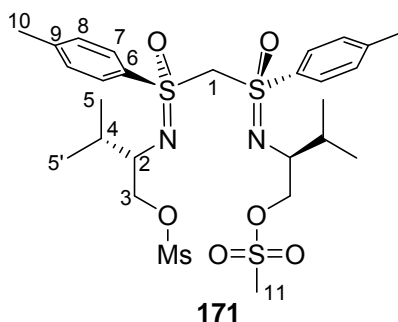
**<sup>15</sup>N-NMR** (50.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = -285.3$  (br, s) ppm (<sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N-HMBC).

**ESI-MS** (EtOH):  $m/z$  (%): 941.5 (100, [M+Na]<sup>+</sup>), 919.6 (100, [M+H]<sup>+</sup>), 741.5 (54, [M-C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>BP]<sup>+</sup>).

<b>C<sub>51</sub>H<sub>66</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub></b> (918.41)	ber.:	C 66.67	H 7.24	N 3.05
	gef.:	C 66.77	H 7.11	N 3.25

### 7.7.3 Synthese des Liganden 164a

Zur Herstellung des Liganden **164a** ist zuerst die Synthese des mesylierten Methylenbis(sulfoximin)s **171** erforderlich (A), welches ohne weitere Aufreinigung zum Liganden **164a** umgesetzt wird (B).



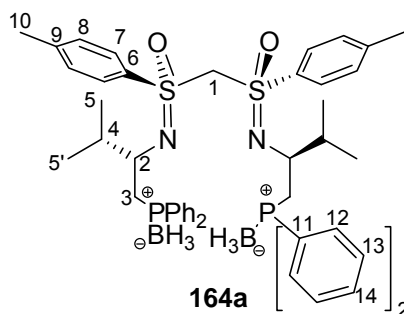
(A) Vom Bis(sulfoximin) **11** werden 2.0 g (4.04 mmol, 1.0 Äq.) in 80 mL abs. DCM gelöst, bei Raumtemperatur mit 2.24 mL (16.17 mmol, 2.0 Äq.) NEt<sub>3</sub> versetzt, auf 0 °C gekühlt und 180 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Danach werden 2.81 g Mesylanhydrid (16.17 mmol, 2.0 Äq.), gelöst in 32 mL abs. DCM, langsam mittels einer Spritze zugegeben. Nach 20 Minuten ist der Umsatz laut dünnschichtchromatographischer Kontrolle (PE:EE = 1:4) komplett. Die Reaktion wird auf 15 mL Wasser/Eis gegeben und nach der Phasentrennung die wässrige Phase zweimal mit DCM extrahiert. WICHTIG: Kein Extrahieren gegen ges. NaCl-Lösung!!! Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein leicht gelbes Öl des mesylierten Bis(sulfoximin)s **171**, welches ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt wird. [VS-367, 369, 419]

$R_f = 0.61$  (EE/PE = 1:4)

<sup>1</sup>H-NMR (299.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 0.932 (d, 5-H<sub>6</sub>), 0.947 (br, d, 5'-H<sub>6</sub>), 1.892 (m, 4-H<sub>2</sub>), 2.460 (s, 10-H<sub>6</sub>), 2.971 (br, s, 11-H<sub>6</sub>), 3.307 (br, m, 2-H<sub>2</sub>), 4.100 (m, 3-H<sub>4</sub>), 5.483 (s, br, 1-H<sub>2</sub>), 7.368 (d, 8-H<sub>4</sub>), 7.868 (d, 7-H<sub>4</sub>) ppm.

$J_{4,5} = J_{4,5'} = 6.9$  Hz,  $J_{7,8} = 7.8$  Hz.

(B) Zu einer Suspension von 3.62 g (32.3 mmol, 4.0 Äq.) Kalium-*tert*-butylat in 65 mL abs. THF werden 3.23 g (16.17 mmol, 2.0 Äq.) Diphenylphosphan-Boran-Komplex gegeben und 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension färbt sich direkt nach Zugabe des Feststoffs gelb. Nach zwei Minuten ist die Suspension wieder fast farblos. Das erhaltene Rohprodukt des mesylierten Bis(sulfoximin)s **171** (berechnet 2.63 g, 4.04 mmol, 1.0 Äq.) wird in 8 mL abs. THF gelöst und zu der Suspension gegeben. Der Kolben des Rohproduktes wird nochmals mit wenig abs. THF nachgewaschen. Nach 20 Minuten zeigt dünnschichtchromatographische Kontrolle quantitativen Umsatz (PE:EE = 2:1). Die Reaktion wird auf 20 mL einer NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und 20 mL Et<sub>2</sub>O gegeben, die Phasen getrennt und die vereinigten organischen Phasen gegen ges. NaCl-Lösung geschüttelt. Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum liefert einen leicht gelben Schaum. Durch flashsäulenchromatographische Aufreinigung (PE:EE = 6:1, Säulendimension 4x15 cm) kann Ligand **164a** in einer Ausbeute von 91% (3.13 g) als farbloser Festkörper erhalten werden. [VS-368, 370, 420]



$R_f = 0.69$  (PE:EE = 1:4)

**Smp.:** 113°C

$[\alpha]_D^{20} = -40.9$  (c 1.0, DCM)

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.574 - 1.413$  (m, br,  $2 \cdot \text{BH}_3$ ), 0.864 (d, 5- $\text{H}_6$ ), 0.864 (d, 5'- $\text{H}_6$ ), 1.703 (dq, 4- $\text{H}_2$ ), 2.329 (ddd, 3- $\text{H}_2$ ), 2.389 (s, 10- $\text{H}_6$ ), 2.427 (ddd, 3'- $\text{H}_2$ ), 3.486 (dddd, 2- $\text{H}_2$ ), 4.198 (s, br, 1- $\text{H}_2$ ), 7.205 (d, 8- $\text{H}_4$ ), 7.326 – 7.447 (m, 13 + 14- $\text{H}_{12}$ ), 7.483 (d, 7- $\text{H}_4$ ), 7.584 – 7.676 (m, 12- $\text{H}_8$ ) ppm.

$J_{2,3} = 5.9$  Hz,  $J_{2,3'} = 6.8$  Hz,  $J_{2,4} = 2.6$  Hz,  $J_{4,5} = J_{4,5'} = 6.8$  Hz,  $J_{3,3'} = 14.7$  Hz,  $J_{7,8} = 8.2$  Hz,  $J_{2,P} = 8.9$  Hz,  $J_{3,P} = 13.6$  Hz,  $J_{3',P} = 9.9$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.60$  (C-5), 18.94 (C-5'), 21.73 (C-10), 30.54 (d, C-3), 33.76 (d, C-4), 56.63 (d, C-2), 71.35 (C-1), 128.63 (d, C-13), 128.78 (d, C-13'), 129.43 (C-7), 129.63 (C-8), 130.06 (d, C-11), 130.98 (d, C-11'), 131.01 (m, C-14), 131.07 (m, C-14'), 132.09 (d, C-12), 132.58 (C-12'), 134.59 (C-6), 144.05 (C-9) ppm.

$J_{2,P} = 2.2$  Hz,  $J_{3,P} = 34.1$  Hz,  $J_{4,P} = 5.4$  Hz,  $J_{11,P} = 55.1$  Hz,  $J_{11',P} = 55.8$  Hz,  $J_{12,P} = 9.0$  Hz,  $J_{12',P} = 8.9$  Hz,  $J_{13,P} = 10.2$  Hz,  $J_{13',P} = 9.5$  Hz.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.39 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.01$  (br, m) ppm.

**$^{15}\text{N-NMR}$**  (50.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -263.9$  (br, s) ppm ( $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -HMBC).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -39.31$  (br, s) ppm.

**ESI-MS** (EtOH):  $m/z$  (%): 881.7 (100,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ), 867.6 (32,  $[\text{M}-\text{BH}_3+\text{Na}]^+$ ), 859.7 (15,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 853.6 (36,  $[\text{M}-2\text{BH}_3+\text{Na}]^+$ ), 845.7 (20,  $[\text{M}+\text{H}-\text{BH}_3]^+$ ), 831.7 (41,  $[\text{M}+\text{H}-2\text{BH}_3]^+$ ).

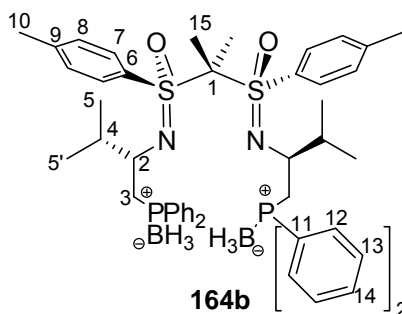
<b>C<sub>49</sub>H<sub>62</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub></b> (858.39)	ber.:	C 68.53	H 7.28	N 3.26
	gef.:	C 68.34	H 7.23	N 3.15

### 7.7.4 Synthese des Liganden **164b**

Zur Herstellung des Liganden **164b** ist zuerst die Synthese des mesylierten Methylenbis(sulfoximin)s **171** erforderlich (**A**, vergleiche Kapitel 7.7.3), welches ohne weitere Aufreinigung zum Liganden **164b** umgesetzt wird (**B**).

(**A**) Analog Vorschrift 7.7.3 **A** erhält man ausgehend von 100 mg (202 µmol, 1.0 Äq.) Bis(sulfoximin) **11**, gelöst in 3.4 mL abs. DCM, 112 µL (808 µmol, 2.0 Äq.) Triethylamin und 141 mg (808 µmol, 2.0 Äq.) Mesylanhydrid, gelöst in 1.62 mL abs. DCM, nach wässriger Aufarbeitung 131 mg eines leicht gelben Öls des mesylierten Bis(sulfoximin)s **171**. [VS-377]

(**B**) Zu einer Suspension von 181 mg (1.62 mmol, 4.0 Äq.) Kalium-*tert*-butylat in 1.0 mL abs. THF werden 161 g (808 µmol, 2.0 Äq.) Diphenylphosphan-Boran-Komplex gegeben und 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension färbt sich direkt nach Zugabe des Feststoffs gelb. Nach zwei Minuten ist die Suspension wieder fast farblos. Das erhaltene Rohprodukt des mesylierten Bis(sulfoximin)s **171** (berechnet 131 mg, 202 µmol, 1.0 Äq.) wird in 404 µL abs. THF gelöst und zu der Suspension gegeben. Der Kolben des Rohproduktes wird nochmals mit wenig abs. THF nachgewaschen. Nach 60 Minuten zeigt dünnschichtchromatographische Kontrolle (PE:EE = 4:1) quantitativen Umsatz. Nun werden 37.7 µL (606 µmol, 1.5 Äq.) Methyljodid zugegeben und die Reaktion weitere 15 Minuten gerührt. Zur Aufarbeitung wird diese auf 20 mL einer ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und 20 mL Et<sub>2</sub>O gegeben, die Phasen getrennt und die vereinigten organischen Phasen gegen ges. NaCl-Lösung geschüttelt. Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum liefert einen leicht gelben Schaum. Durch flash-säulenchromatographische Aufreinigung (1x15 cm, PE:EE = 15:1) kann Ligand **164b** in einer Ausbeute von 85% (151 mg) als farbloser Festkörper erhalten werden. [VS-378]



$R_f = 0.62$  (PE:EE = 1:1)

Smp.: 138°C

$[\alpha]_D^{20} = -20.3$  ( $c = 1.01$ , DCM)

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 0.574 - 1.195$  (m, br,  $2 \cdot \text{BH}_3$ ), 0.609 (d, 5- $\text{H}_6$ ), 0.818 (d, 5'- $\text{H}_6$ ), 1.295 (s, br, 15- $\text{H}_6$ ), 1.732 (dq, 4- $\text{H}_2$ ), 2.156 (ddd, 3- $\text{H}_2$ ), 2.399 (s, 10- $\text{H}_6$ ), 2.387 (ddd, 3'- $\text{H}_2$ ), 3.435 (dddd, 2- $\text{H}_2$ ), 7.252 (d, 8- $\text{H}_4$ ), 7.343 – 7.482 (m, 13 + 14- $\text{H}_{12}$ ), 7.518 – 7.667 (m, 12- $\text{H}_8$ ), 7.557 (d, 7- $\text{H}_4$ ) ppm.

$J_{2,3} = 5.6$  Hz,  $J_{2,3'} = 6.5$  Hz,  $J_{2,4} = 2.8$  Hz,  $J_{4,5} = J_{4,5'} = 6.7$  Hz,  $J_{3,3'} = 14.9$  Hz,  $J_{7,8} = 7.7$  Hz,  $J_{2,P} = 8.5$  Hz,  $J_{3,P} = 13.8$  Hz,  $J_{3',P} = 9.6$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K): (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.74$  (C-5), 17.89 (C-5'), 20.07 (C-15), 21.73 (C-10), 29.53 (d, C-3), 34.43 (d, C-4), 57.03 (d, C-2), 70.35 (C-1), 128.76 (d, C-13), 128.79 (d, C-13'), 129.29 (C-7), 129.91 (d, C-11), 130.98 (d, C-14), 131.13 (d, C-14'), 131.12 (d, C-11'), 131.84 (C-8), 131.87 (d, C-12), 132.70 (C-12'), 133.61 (C-6), 143.61 (C-9) ppm.

$J_{2,P} = 2.6$  Hz,  $J_{3,P} = 35.0$  Hz,  $J_{4,P} = 7.2$  Hz,  $J_{11,P} = 54.0$  Hz,  $J_{11',P} = 54.3$  Hz,  $J_{12,P} = 9.2$  Hz,  $J_{12',P} = 8.7$  Hz,  $J_{13,P} = 9.9$  Hz,  $J_{13',P} = 9.6$  Hz,  $J_{14,P} = 2.3$  Hz,  $J_{14',P} = 2.6$  Hz.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (202.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.1$  (br, m) ppm.

**$^{15}\text{N-NMR}$**  (50.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -275.7$  (br, s) ppm ( $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -HMBC).

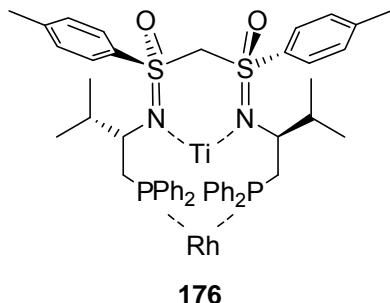
$\text{C}_{51}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$  (886.42)

ber.: C 69.08 H 7.70 N 3.09

gef.: C 68.96 H 7.48 N 3.09

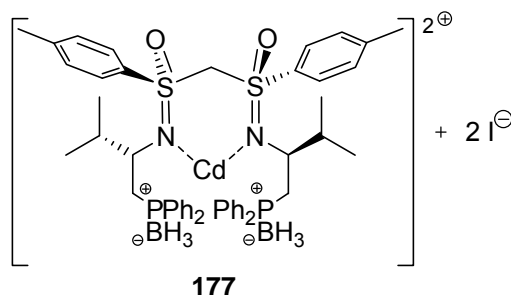
## 7.8 Herstellungen von Bis(sulfoximin)-Metall-Komplexen

### 7.8.1 Herstellung des Komplexes 176



30 mg (35.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) des Liganden **164a** werden gemäß AAV deboraniert, aufgearbeitet (siehe Kapitel 7.4.2) und schließlich 29.08 mg (35.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) des deboranierten phosphanischen Liganden **d164** in einem 25 mL Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen in 0.7 mL  $\text{CDCl}_3$  gelöst. Das Lösungsmittel wird vor dem Versuch unter Argon-Schutzatmosphäre frisch von  $\text{CaH}_2$  abdestilliert. In die erhaltene klare Lösung werden im sanften Argon-Gegenstrom 8.29 mg (35.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.)  $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  gegeben. Die Farbe schlägt sehr schnell von farblos nach rotbraun um und bleibt klar. Nach einer Stunde Rühren wird die Lösung mittels einer Spritze in ein ausgeheiztes und mit Argon gespültes NMR-Röhrchen (Durchmesser 5 mm) überführt und dieses mit einem Septum verschlossen. Eine  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, dass die Phosphan-Einheiten gegenüber dem Edukt keine Änderung erfahren (chemische Verschiebung unverändert bei -21.2 ppm). Nun wird eine zur Argon-Leiste führende Kanüle durch das Septum geführt, dieses vorsichtig vom NMR-Röhrchen entfernt und im sanften Argon-Gegenstrom 17.99 mg (35.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.)  $\text{Rh}(\text{nbd})_2\text{BPh}_4$  als Festkörper zugegeben. Es ist eine deutliche Aufhellung der Reaktionslösung zu beobachten. Das NMR-Röhrchen wird für 30 Minuten sanft auf einer Schwenkplatte bewegt und schließlich wiederum NMR-spektroskopisch untersucht. Zur Auswertung sei hier auf Kapitel 5.2.1.1 verwiesen. [VS-376, 399]

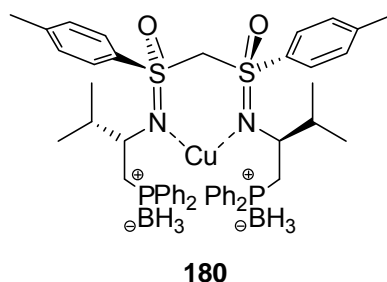
### 7.8.2 Herstellung des Komplexes 177



In einem 25 mL Schlenkkolben mit Magnetührstäbchen werden 30.0 mg (35.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) des boranierten phosphanischen Liganden **164** in 0.7 mL THF- $d_8$  gelöst. Das Lösungsmittel wird vor dem Versuch unter Argon-Schutzatmosphäre frisch von Natrium abdestilliert. Dann werden 12.8 mg  $\text{CdI}_2$  (35.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) im Argon-Gegenstrom zugegeben. Die Lösung bleibt klar und farblos. Nach 60 Minuten wird die Lösung in ein ausgeheiztes und mit Argon gespültes NMR-Röhrchen (Durchmesser 5 mm) überführt, mit einem Septum verschlossen und NMR-spektroskopisch untersucht. Bei einer Temperatur von 213 K wird ein  $^{113}\text{Cd}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Zur Auswertung sei hier auf Kapitel 5.2.1.2 verwiesen. [VS-411]

$^{113}\text{Cd}$ -NMR (110.92 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 113.1$  (br, s) ppm.

### 7.8.3 Herstellung des Kupfer-Komplexes 180



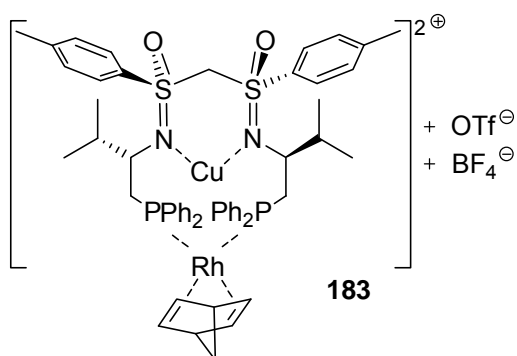
In einem ausgeheizten Schlenkkolben mit Magnetührstäbchen werden 40.0 mg (47.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) des Boran-geschützten Liganden **164a** in 1.0 mL abs. EtOH gelöst und bei Raumtemperatur 16.84 mg (47.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) Kupfer(II)-Triflat im Argongegenstrom zugegeben. Nach Zugabe des Kupfer-Salzes ist eine intensive Grünfärbung zu erkennen. Innerhalb weniger Minuten hellt sich die Farbe immer mehr auf; letztlich erhält man einen fast vollständig entfärbte, klare Lösung. Diese Lösung wird ESI-massenspektrometrisch

untersucht (vergleiche hierzu Kapitel 5.2.2.1, Abbildung 5.6 und Abbildung 5.7). [VS-415, 480, 485, 493]

**ESI-MS** (EtOH):  $m/z$  (%): 921.7 (100,  $[M]^+$ ), 907.7 (94,  $[M-BH_3]^+$ ), 893.6 (9,  $[M-2BH_3]^+$ ), 859.8 (6,  $[M-2BH_3-Cu]^+$ ). [VS-415-TM=950  $m/z$ ; CS=80%, Skim1=18V).

**ICR-FT-ESI-MS** (EtOH):  $m/z$  (%): 921.32197 (100,  $[M]^+$ , ber. für  $C_{49}H_{62}B_2CuN_2O_2P_2S_2$ : 921.32046), 907.28897 (69,  $[M-BH_3]^+$ , ber. für  $C_{49}H_{59}BCuN_2O_2P_2S_2$ : 907.28768), 893.25578 (2,  $[M-2BH_3]^+$ , ber. für  $C_{49}H_{56}CuN_2O_2P_2S_2$ : 893.25490). [VS-480]

#### 7.8.4 Herstellung des heterobimetallischen Kupfer/Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexes 183



Beschrieben wird eine typische Komplexbildungsprozedur für massenspektrometrische Untersuchungen; die Probenpräparation für NMR-spektroskopische Untersuchungen unterscheidet sich lediglich in der Wahl des Lösungsmittels.

Analog der in Kapitel 7.4.2 beschriebenen Vorschrift werden 93.0 mg (108  $\mu$ mol, 1.0 Äq.) des geminalen Bis(sulfoximin)s **164a** mit 36.4 mg (324  $\mu$ mol, 1.5 Äq.) DABCO deboraniert und aufgearbeitet. [VS-460] Der resultierende entschützte Ligand **d164a** wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben mit Magnetührstäbchen in 2.0 mL abs. und frisch entgastem EtOH gelöst und im Argongegenstrom mit 39.17 mg (108  $\mu$ mol, 1.0 Äq.) Kupfer(II)-Triflat versetzt. Direkt nach Zugabe des Kupfer-Salzes färbt sich die Lösung intensiv grün, hellt sich allerdings innerhalb weniger Minuten deutlich auf; letztlich liegt eine fast vollständig entfärbte, klare Lösung vor. Anschließende ESI-massenspektrometrische Untersuchungen erfolgen unter Ausschluß von Luftsauerstoff. Dafür wird der Schlenkkolben mit einem



Argonballon versehen und die Probe mittels einer geeigneten Spritze direkt am Massenspektrometer entnommen. Eine ESI-massenspektrometrische Untersuchung zeigt vollständige Komplexierung des Kupfers durch den Liganden. Es kann kein Signal von nicht komplexierenden Edukt-Liganden erkannt werden. Diese Lösung wird für 30 Minuten gerührt und schließlich 40.50 mg (108  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.)  $\text{Rh}(\text{nbd})_2\text{BF}_4$  als Festkörper zugegeben. Die Färbung schlägt sehr schnell nach hellrot um. Nach zwei Minuten ist sie hellbraun und weiterhin klar. Die Ergebnisse der ESI-massenspektrometrischen Kontrolle der erhaltenen Lösung sind eingehend in Kapitel 5.2.2.3 präsentiert.

[VS-418, 453, 461, 465, 478, 482, 492, 507]

**ICR-FT-ESI-MS** (EtOH):  $m/z$  (%): 1219.25563 (27,  $[\text{M}-\text{H}]^+$ , ber. für  $\text{C}_{63}\text{H}_{71}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2\text{S}_2$ : 1219.25368), 1087.21686 (12,  $[\text{M}-\text{H}]^+$ , ber. für  $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{CuN}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{RhS}_2$ : 1087.21518), 1023.27878 (100,  $[\text{M}-2\text{H}]^+$ , ber. für  $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{RhS}_2$ : 1023.27775), 893.25578 (92,  $[\text{M}]^+$ , ber. für  $\text{C}_{49}\text{H}_{56}\text{CuN}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$ : 893.25490). [VS-461-2M]

Entfernt man nach der Zugabe des Kupfer-Salzes das Lösungsmittel im Vakuum vollständig und nimmt man den Rückstand in  $\text{CDCl}_3$  auf erhält man das in Abbildung 7.1 gezeigte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum [VS-478-2]:

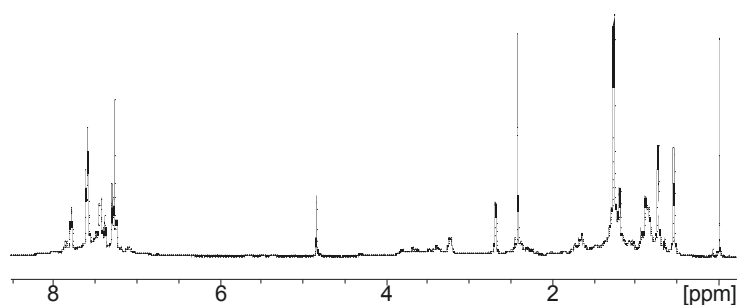


Abbildung 7.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Kupfer-Komplexes **182**.

Zur Verdeutlichung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sei auf Kapitel 5.2.2.4 verwiesen.

### 7.8.5 Versuchte Herstellung des *heterobimetallischen Kupfer/Rhodium-Bis(sulfoximin)-Komplexes 183* durch inverse Zugabe der Metalle

Analog der in Kapitel 7.4.2 beschriebenen Vorschrift werden 24.1 mg (28.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) des geminalen Bis(sulfoximin)s **164a** mit 9.44 mg (84.0  $\mu\text{mol}$ , 1.5 Äq.) DABCO deboraniert und aufgearbeitet. [VS-508] Der resultierende entschützte Ligand **d164a** wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben mit Magnetührstäbchen in 2.0 mL abs. und frisch entgastem EtOH gelöst und im Argongegenstrom mit 10.51 mg (28.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.)  $\text{Rh}(\text{nbd})_2\text{BF}_4$  versetzt. Man erhält eine klare, gelblich gefärbte Lösung. Anschließende ESI-massenspektrometrische Untersuchungen erfolgen unter Ausschluß von Luftsauerstoff. Dafür wird der Schlenkkolben mit einem Argonballon versehen und die Probe mittels einer geeigneten Spritze direkt am Massenspektrometer entnommen. Zur Durchführung der NMR-Untersuchungen wird nach 60 Minuten das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt und der erhaltene Rückstand in abs. und frisch entgastem  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen. Nach Aufnahme des NMR-Spektrums wird die Probe wieder zurück in den Schlenkkolben gegeben und das Lösungsmittel gegen EtOH getauscht. Nun werden 10.16 mg (28.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) Kupfer(II)-Triflat zugegeben. Die Farbe schlägt schnell nach hellbraun um. Nach Zugabe des Kupfer-Salzes konnte ESI-massenspektrometrisch kein Hinweis auf eine Koordination des Kupfers oder Bildung eines gewünschten *heterobimetallischen* Komplexes gefunden werden. NMR-Spektren der Komplexbildungsprozedur sind in Kapitel 5.2.2.4, Abbildung 5.16 gezeigt. [VS-509]

## 7.9 EPR-Untersuchungen eines Kupfer-Komplexes ausgehend von Ligand **164a**

1.65 mg (4.56  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) Kupfer(II)-Triflat werden in einem EPR-Röhrchen gegeben und in 200  $\mu\text{L}$  abs. EtOH gegeben. Man erhält eine intensiv grün gefärbte, klare Lösung. Nach 30 Minuten werden 3.92 mg (4.56  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) des Liganden **164a** als Festkörper zugegeben. Um an der Glaswand anhaftende Rückstände des Liganden zu lösen wird das Röhrchen leicht geneigt, schließlich die Glaswandung nochmals mit 100  $\mu\text{L}$  EtOH nachgespült. Die erhaltenen X-Band EPR-Spektren sind in Kapitel 5.2.2.2, Abbildung 5.11 gezeigt. [VS-505]

## 7.10 Durchführung der CDC-Reaktionen unter Verwendung chiraler Bis(sulfoximin)-Liganden

### Allgemeine Bemerkungen

Das verwendete absolutierte Lösungsmittel wurde vor Verwendung dreimal mit der „pump-thaw-freeze“-Methode entgast. Die eingesetzten Liganden wurde in einem gesonderten Kolben vorab deboraniert und aufgearbeitet [vergleiche 4.2.1 (Seite 69) und Kapitel 7.4 (Seite 181)].

Der Enantiomerenüberschuß des entstandenen Produktes wird durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt. Dabei werden im Fall von **204** 10 Mol%  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$  als chirales Shift-Reagenz zugegeben.

### CDC-Reaktion mit Katalysator-System A (Kupfer-Komplex 180)

In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkrohr mit Magnetührstäbchen werden 12.61 mg (35.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) Kupfer(II)-Triflat in 1 mL EtOH gelöst und im Argon-Gegenstrom 35.92 mg (42.0  $\mu\text{mol}$ , 1.2 Äq.) des Liganden **164a** zugegeben. Die anfangs grüne Lösung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entfärbt sie sich die klare Lösung fast vollständig. In diese Lösung werden 72.96 mg (349  $\mu\text{mol}$ , 10.0 Äq.) 2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, 46.06 mg (349  $\mu\text{mol}$ , 10.0 Äq.) Malonsäuredimethylester und letztlich 63  $\mu\text{L}$  (349  $\mu\text{mol}$ , 10.0 Äq., 5.5 M in Decan) *tert*-Butylhydroperoxid-Lösung über ein Septum zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 8 Stunden wird die Reaktionsphase über eine Kieselgel-Fritte filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand zur Bestimmung des Verhältnisses Produkt zu Edukt und zur Enantiomerenüberschuss-Bestimmung in  $\text{CDCl}_3$  gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht (vergleiche Kapitel 5.3.1.2, Seite 139). Man ermittelt ein Verhältnis Produkt: Edukt von 2.3 und einen Enantiomerenüberschuss von 8%. [VS-435]

### CDC-Reaktion mit Katalysator-System B (Heterobimetall-Komplex 183)

Analog der in Kapitel 7.4.2 beschriebenen Vorschrift werden 35.92 mg (41.8  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) des geminalen Bis(sulfoximin)s **164a** mit 14.08 mg (125  $\mu\text{mol}$ , 1.5 Äq.) DABCO deboraniert und aufgearbeitet. [VS-433] Der resultierende entschützte Ligand **d164a** wird in einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Magnetührstäbchen in 1.2 mL abs. und entgastem EtOH gelöst und im Argon-Gegenstrom mit 15.13 mg (41.8  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) Kupfer(II)-Triflat versetzt. Die anfangs grüne Lösung entfärbt sich innerhalb von 3 Minuten und bleibt klar. Nach Rühren für

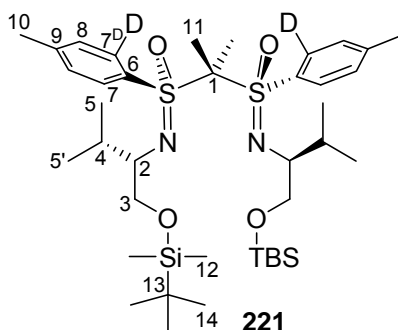
90 Minuten bei Raumtemperatur werden 15.64 mg (41.8  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.)  $\text{Rh}(\text{nbd})_2\text{BF}_4$  als Festkörper zugegeben und die erhaltene Lösung für weitere 90 Minuten gerührt. In diese Lösung werden 87.56 mg (418  $\mu\text{mol}$ , 10.0 Äq.) 2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, 55.27 mg (418  $\mu\text{mol}$ , 10.0 Äq.) Malonsäuredimethylester und letztlich 76.0  $\mu\text{L}$  (418  $\mu\text{mol}$ , 10.0 Äq., 5.5 M in Decan) *tert*-Butylhydroperoxid-Lösung über ein Septum zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 8 Stunden wird die Reaktionsphase über eine Kieselgel-Fritte filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand zur Bestimmung des Verhältnisses Produkt zu Edukt und zur Enantiomerenüberschuss-Bestimmung in  $\text{CDCl}_3$  gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht (vergleiche Kapitel 5.3.1.2, Seite 139). Man ermittelt ein Verhältnis Produkt: Edukt von 5.8 und einen Enantiomerenüberschuss von 8%. [VS-434]

#### **CDC-Reaktion mit Katalysator-System C (Kupfer-Komplex 180 und Zugabe von $\text{Rh}(\text{nbd})_2\text{BF}_4$ )**

In einem ausgeheizten 25 mL Schlenkrohr mit Magnetührstäbchen werden 12.60 mg (35.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) Kupfer(II)-Triflat in 1.0 mL abs. und entgastem EtOH gelöst und im Argon-Gegenstrom 35.92 mg (42.0  $\mu\text{mol}$ , 1.2 Äq.) des Liganden **164a** zugegeben. Die anfangs grüne Lösung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dabei entfärbt sie sich die klare Lösung fast vollständig. Nun werden 13.04 mg (35.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.)  $\text{Rh}(\text{nbd})_2\text{BF}_4$  als Festkörper zugegeben und die erhaltene Lösung für weitere 30 Minuten gerührt. In diese Lösung werden 72.96 mg (350  $\mu\text{mol}$ , 10.0 Äq.) 2-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, 46.06 mg (350  $\mu\text{mol}$ , 10.0 Äq.) Malonsäuredimethylester und letztlich 63.0  $\mu\text{L}$  (350  $\mu\text{mol}$ , 10.0 Äq., 5.5 M in Decan) *tert*-Butylhydroperoxid-Lösung über ein Septum zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 8 Stunden wird die Reaktionsphase über eine Kieselgel-Fritte filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand zur Bestimmung des Verhältnisses Produkt zu Edukt und zur Enantiomerenüberschuss-Bestimmung in  $\text{CDCl}_3$  gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht (vergleiche Kapitel 5.3.1.2, Seite 139). Man ermittelt ein Verhältnis Produkt: Edukt von 1.0 und einen Enantiomerenüberschuss von 8%. [VS-436]

## 7.11 Versuche zur *ortho*-Manipulation des Liganden **220**

### 7.11.1 Deprotonierungsreaktion und Deuterierung



In einem ausgeheizten Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen werden 101 mg (134  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) des Bis(sulfoximin)s **220** in 0.67 mL abs. THF gelöst, 64.6  $\mu\text{L}$  (430  $\mu\text{mol}$ , 3.2 Äq.) TMEDA zugesetzt, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und nach 20 Minuten tropfenweise mit 118.73 mg (172.0  $\mu\text{L}$ , 0.430 mmol, 3.2 Äq.) *n*-BuLi (etwa 2.5 M in Hexan) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten bei der angegebenen Temperatur werden 0.4 mL MeOD zugegeben, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der erhaltene Rückstand in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Signale deuten auf die Bildung lediglich einer, weiterhin  $\text{C}_2$ -symmetrischen, Verbindung hin.

[VS-454]

$R_f = 0.51$  (PE:E = 6:1), vom Edukt nicht zu unterscheiden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta$  = 0.044 (s, 12- $\text{H}_6$ ), 0.072 (s, 12'- $\text{H}_6$ ), 0.925 (d, 5- $\text{H}_6$ ), 0.953 (s, 14- $\text{H}_{18}$ ), 1.060 (d, 5'- $\text{H}_6$ ), 1.980 (s, 11- $\text{H}_6$ ), 1.991 (s, 10- $\text{H}_6$ ), 2.152 (dq, 4- $\text{H}_2$ ), 3.392 (ddd, 2- $\text{H}_2$ ), 3.765 (ddd, 3- $\text{H}_4$ ), 7.004 (m, 8- $\text{H}_4$ ), 8.104 (d, 7- $\text{H}_2$ ) ppm.

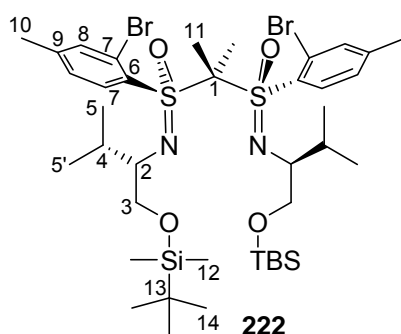
$J_{2,3} = 9.7\text{ Hz}$ ,  $J_{2,3'} = 9.9\text{ Hz}$ ,  $J_{2,4} = 3.1\text{ Hz}$ ,  $J_{4,5} = J_{4,5'} = 6.9\text{ Hz}$ ,  $J_{3,3'} = 12.4\text{ Hz}$ ,  $J_{7,8} = 8.5\text{ Hz}$ .

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta$  = -5.13 (C-12), -4.99 (C-12'), 17.35 (C-5), 18.62 (C-13), 20.30 (C-5'), 20.30 (C-11), 21.28 (C-10), 26.21 (C-14), 30.780 (C-4), 60.06 (C-2), 66.13 (C-3), 87.98 (C-1), 128.72 (C-8), 132.51 (t, C-7 $^{\text{D}}$ ), 132.79 (C-7), 135.71 (C-6), 143.30 (C-9) ppm.

$J_{7,\text{D}} = 24\text{ Hz}$ .

**$^2\text{H-NMR}$**  (76.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K)  $\delta$  = 8.103 ppm.

### 7.11.2 Herstellung des dibromierten Bis(sulfoximin)s **222**



In einem ausgeheizten Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen werden 108 mg (143  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) des Bis(sulfoximin)s **220** in 710 mL abs. THF gelöst, 69.0  $\mu\text{L}$  (460  $\mu\text{mol}$ , 3.2 Äq.) TMEDA zugesetzt, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und nach 20 Minuten tropfenweise mit 184.0  $\mu\text{L}$ , (460  $\mu\text{mol}$ , 3.2 Äq.) *n*-BuLi (etwa 2.5 M in Hexan) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten werden 234.1 mg (718  $\mu\text{mol}$ , 5.0 Äq.) 1,2-Dibromtetrachlorethan, gelöst in 1.0 mL abs. THF, langsam zugegeben. Dünnschichtchromatographische Kontrolle (PE:EE = 6:1) zeigt nach vollständiger Zugabe kein Edukt mehr. Nach 5 Minuten wird die Reaktion auf Raumtemperatur erwärmt, für 10 Minuten gerührt und schließlich auf 10 mL Wasser gegeben. Dünnschichtchromatographische Kontrolle (PE:EE = 6:1) zeigt nur ein gebildetes Produkt. Die wässrige Phase wird zweimal mit jeweils 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Nach Vereinigung der organischen Phasen werden diese über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das erhaltene Rohprodukt in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen und sowohl NMR-spektroskopisch als auch ESI-massenspektrometrisch untersucht. WICHTIG: Lagerung bei Raumtemperatur führt laut Dünnschichtchromatographie zur langsamen Zersetzung des Produktes! Eine Lagerung bei  $-23^\circ\text{C}$  wird daher empfohlen!

[VS-457, 458]

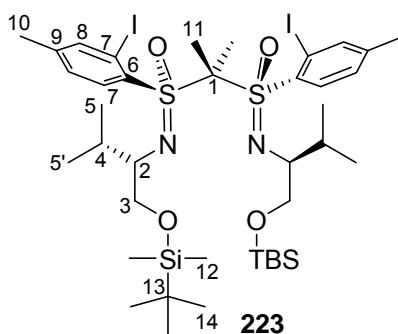
$R_f = 0.58$  (PE:EE = 6:1)

$^1\text{H-NMR}$  (299.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta = -0.130$  (s, 12- $\text{H}_6$ ),  $-0.121$  (s, 12'- $\text{H}_6$ ),  $0.489$  (d, 5- $\text{H}_6$ ),  $0.670$  (d, 5'- $\text{H}_6$ ),  $0.746$  (s, 14- $\text{H}_{18}$ ),  $1.747$  (m, 4- $\text{H}_2$ ),  $1.834$  (s, 11- $\text{H}_6$ ),  $2.274$  (s, 10- $\text{H}_6$ ),  $3.000$  (m, 2- $\text{H}_2$ ),  $3.379$  (m, 3- $\text{H}_4$ ),  $7.091$  (m, 8- $\text{H}_2$ ),  $7.431$  (m, 8'- $\text{H}_2$ ),  $8.208$  (m, 7- $\text{H}_2$ ) ppm.

$J_{4,5} = J_{4,5'} = 6.9$  Hz.

**ESI-MS** (EtOH):  $m/z$  (%): 929.2 (69,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ), 887.4 (8,  $[\text{M}-i\text{Pr}+\text{Na}]^+$ ), 773.5 (26,  $[\text{M}-2\text{Br}]^+$  (evtl. Edukt)), 706.6 (100,  $[\text{M}-2\text{Br}-i\text{Pr}]^+$ ), 574.4 (60,  $[\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2]^+$ ), 498.3 (12,  $[\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{BrN}_2\text{NaO}_2\text{SSi}]^+$ ).

### 7.11.3 Herstellung des diiodierten Bis(sulfoximin)s **223**



In einem ausgeheizten Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen werden 98.0 mg (130.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) des Bis(sulfoximin)s **220** in 650  $\mu\text{L}$  abs. THF gelöst, 62.6  $\mu\text{L}$  (417  $\mu\text{mol}$ , 3.2 Äq.) TMEDA zugesetzt, auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und nach 20 Minuten tropfenweise mit 187.2  $\mu\text{L}$  (417  $\mu\text{mol}$ , 3.2 Äq.) *n*-BuLi (etwa 2.5 M in Hexan) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten werden 105.9 mg (417  $\mu\text{mol}$ , 3.2 Äq.) Iod, gelöst in 1.0 mL abs. THF, langsam zugegeben. Dünnschichtchromatographische Kontrolle (PE:EE = 6:1) zeigt nach vollständiger Zugabe kein Edukt mehr. Nach 5 Minuten wird die Reaktion auf Raumtemperatur erwärmt, für 10 Minuten gerührt und schließlich auf 10 mL Wasser gegeben. Dünnschichtchromatographische Kontrolle (PE:EE = 6:1) zeigt nur ein gebildetes Produkt. Die wässrige Phase zweimal mit jeweils 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Nach Vereinigung der organischen Phasen werden diese über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das erhaltene Rohprodukt in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen und sowohl NMR-spektroskopisch als auch ESI-massenspektrometrisch untersucht. WICHTIG: Lagerung bei Raumtemperatur führt laut Dünnschichtchromatographie zur langsamen Zersetzung des Produktes! Eine Lagerung bei  $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird daher empfohlen!

[VS-459]

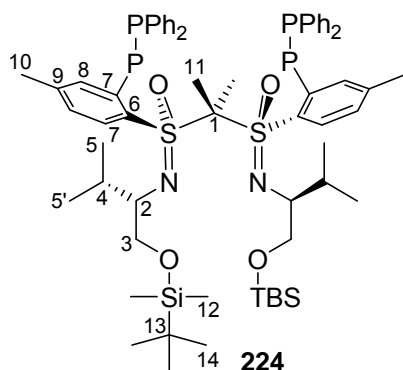
$R_f = 0.49$  (PE:EE = 6:1)

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $\delta$  = 0.057 (s, 12- $\text{H}_6$ ), 0.069 (s, 12'- $\text{H}_6$ ), 0.941 (s, 14- $\text{H}_{18}$ ), 0.946 (d, 5- $\text{H}_6$ ), 1.133 (d, 5'- $\text{H}_6$ ), 1.181 (s, 11- $\text{H}_6$ ), 1.981 (s, 10- $\text{H}_6$ ), 2.269 (m, 4- $\text{H}_2$ ), 3.438 (m, 2- $\text{H}_2$ ), 3.751 (m, 3- $\text{H}_4$ ), 6.994 (m, 8- $\text{H}_2$ ), 7.755 (m, 8'- $\text{H}_2$ ), 8.104 (d, 7- $\text{H}_2$ ) ppm.

$J_{4,5} = J_{4,5'} = 6.9\text{ Hz}$ ,  $J_{7,8} = 8.1\text{ Hz}$ .

**ESI-MS** (EtOH):  $m/z$  (%): 1025.3 (100,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ), 899.4 (50,  $[\text{M-I}+\text{Na}]^+$ ), 773.5 (30,  $[\text{M-2I}]^+$  (evtl. Edukt)), 544.2 (36,  $[\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{INO}_2\text{SSi}+\text{Na}]^+$  (vinylisches Zersetzungsprodukt)), 522.0 (27,  $[\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{INO}_2\text{SSi}]^+$ ).

### 7.11.4 Herstellung des diphosphanylierten Bis(sulfoximin)s **224**



In einem ausgeheizten Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen werden 141 mg (187  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.) des Bis(sulfoximin)s **220** in 0.94 mL abs. THF gelöst, 90.1  $\mu\text{L}$  (601  $\mu\text{mol}$ , 3.2 Äq.) TMEDA zugesetzt, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und nach 20 Minuten tropfenweise mit 240.2  $\mu\text{L}$  (601  $\mu\text{mol}$ , 3.2 Äq.) *n*-BuLi (etwa 2.5 M in Hexan) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten werden 144.9 mg (118  $\mu\text{L}$ , 656  $\mu\text{mol}$ , 3.5 Äq.) ClPPh<sub>2</sub> zugegeben. Dünnschichtchromatographische Kontrolle (PE:EE = 9:1) zeigt nach 30 Minuten quantitativen Umsatz, aber die Bildung von zwei neuen Verbindungen an. Daher wird die Reaktion für weitere zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt, danach langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 Stunden gerührt. Dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigt keine Veränderung. Daher wird die Reaktion auf jeweils 10 mL Et<sub>2</sub>O und ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit jeweils 10 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert. Nach Vereinigung der organischen Phasen werden diese gegen ges. NaCl-Lösung geschüttelt und schließlich über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt flash-säulenchromatographisch aufgereinigt (PE, PE:EE = 20:1, Säulendimension: 4x15 cm). Man erhält 51 mg (24%) des Bis(sulfoximin)s **224** als farblosen Schaum.

[VS-455]

$R_f = 0.43$  (PE:EE = 9:1)

<sup>1</sup>H-NMR (299.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta$  = -0.104 (s, 12-H<sub>6</sub>), -0.070 (s, 12'-H<sub>6</sub>), 0.417 (d, 5-H<sub>6</sub>), 0.430 (d, 5'-H<sub>6</sub>), 0.810 (s, 14-H<sub>18</sub>), 1.617 (dqq, 4-H<sub>2</sub>), 1.955 (s, 11-H<sub>6</sub>), 2.136 (s, 10-H<sub>6</sub>), 2.714 (m, 2-H<sub>2</sub>), 3.512 (m, 3-H<sub>4</sub>), 6.729 (m, 8-H<sub>2</sub>), 7.014 – 7.283 (m, 8', 11, 12, 13, 14-H<sub>22</sub>), 8.539 (m, 7-H<sub>2</sub>) ppm.

$J_{4,5} = J_{4,5'} = 6.8$  Hz,  $J_{2,4} = 3.0$  Hz.

<sup>31</sup>P-NMR (121.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -0.02 (br, s) ppm.



## 8 Röntgenstrukturanalysen

### 8.1 Strukturdaten von 112

Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>33</sub> BNOPS
Molgewicht	437.36 g/mol
Kristallgröße	0.50 x 0.50 x 0.20 mm <sup>3</sup> , farbloses Prisma
Raumgruppe	P212121 (orthorhombisch)
Gitterkonstanten	$a = 8.6669(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 13.4310(10) \text{ \AA}$ $\beta = 90.00^\circ$ $c = 22.0190(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.00^\circ$ $V = 2563.1(3) \text{ \AA}^3$ $z = 4 \text{ F}(000) = 616$
Temperatur	299(2) K
Dichte	1.133 g cm <sup>-3</sup>
_diffn_radiation_wavelength	1.54180
_diffn_radiation_type	CuK $\alpha$
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	'Nonius CAD4'
_diffn_measurement_method	\w/2 $\theta$
_diffn_standards_number	3
_diffn_standards_interval_time	120
_diffn_standards_decay_%	1.0
_diffn_reflns_number	3824
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0136
_diffn_reflns_av_sigmal/netI	0.0231
_diffn_reflns_limit_h_min	-10
_diffn_reflns_limit_h_max	3
_diffn_reflns_limit_k_min	0
_diffn_reflns_limit_k_max	16
_diffn_reflns_limit_l_min	-26
_diffn_reflns_limit_l_max	0
_diffn_reflns_theta_min	3.86
_diffn_reflns_theta_max	66.93
_reflns_number_total	3400
_reflns_number_gt	3079
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional R-factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc

```

_refine_ls_weighting_details
      calc w=1/[s^2^(Fo^2^)+(0.0581P)^2^+0.3725P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'
_atom_sites_solution_primary      direct
_atom_sites_solution_secondary    difmap
_atom_sites_solution_hydrogens    geom
_refine_ls_hydrogen_treatment      mixed
_refine_ls_extinction_method        SHELXL
_refine_ls_extinction_coef          0.0028(2)
_refine_ls_extinction_expression    'Fc*^=kFc[1+0.001xFc^2^l^3^/sin(2\q)]^-1/4^'
_refine_ls_abs_structure_details    'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881'
_refine_ls_abs_structure_Flack      -0.03(2)
_refine_ls_number_reflns            3400
_refine_ls_number_parameters        281
_refine_ls_number_restraints        3
_refine_ls_R_factor_all              0.0415
_refine_ls_R_factor_gt              0.0347
_refine_ls_wR_factor_ref            0.0954
_refine_ls_wR_factor_gt            0.0920
_refine_ls_goodness_of_fit_ref      1.028
_refine_ls_restrained_S_all         1.027
_refine_ls_shift/su_max              0.007
_refine_ls_shift/su_mean            0.000

```

### 8.1.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	0.3345(4)	0.6883(2)	0.93251(19)	0.0839(11)
H(1)A	0.3972	0.6504	0.9050	0.101
H(1)B	0.3866	0.6943	0.9708	0.101
H(1)C	0.3168	0.7535	0.9159	0.101
C(2)	0.2093(3)	0.5098(2)	0.97411(12)	0.0590(7)
C(3)	0.1744(5)	0.4868(3)	1.03361(14)	0.0855(11)
H(3)	0.1228	0.5322	1.0581	0.103
C(4)	0.2179(6)	0.3945(4)	1.05616(17)	0.1007(13)
H(4)	0.1946	0.3787	1.0962	0.121
C(5)	0.2943(5)	0.3257(3)	1.02101(19)	0.0889(12)
C(6)	0.3275(4)	0.3508(2)	0.96235(17)	0.0752(9)
H(6)	0.3807	0.3056	0.9382	0.090
C(7)	0.2847(3)	0.4411(2)	0.93793(14)	0.0588(7)
H(7)	0.3062	0.4557	0.8975	0.071
C(8)	-0.0395(3)	0.55695(18)	0.86511(10)	0.0419(5)
H(8)	-0.0139	0.4878	0.8751	0.050
C(9)	-0.0613(3)	0.56476(17)	0.79636(10)	0.0421(5)
H(9)A	-0.0542	0.6344	0.7851	0.051
H(9)B	-0.1650	0.5427	0.7867	0.051
C(10)	0.2536(3)	0.5605(2)	0.74070(12)	0.0518(6)
C(11)	0.3792(4)	0.5077(3)	0.71875(17)	0.0822(10)
H(11)	0.3697	0.4398	0.7114	0.099
C(12)	0.5184(5)	0.5546(4)	0.7076(2)	0.1063(15)
H(12)	0.6023	0.5179	0.6937	0.128
C(13)	0.5328(5)	0.6532(4)	0.71686(19)	0.1015(14)
H(13)	0.6259	0.6847	0.7083	0.122
C(14)	0.4121(5)	0.7071(3)	0.73865(18)	0.0980(13)
H(14)	0.4236	0.7751	0.7454	0.118
C(15)	0.2703(4)	0.6610(2)	0.75104(17)	0.0749(9)
H(15)	0.1882	0.6981	0.7661	0.090
C(16)	-0.0151(3)	0.50535(18)	0.67489(10)	0.0448(5)

C(17)	-0.0371(4)	0.4225(2)	0.63880(13)	0.0667(9)
H(17)	-0.0064	0.3602	0.6528	0.080
C(18)	-0.1032(5)	0.4308(2)	0.58291(14)	0.0834(12)
H(18)	-0.1141	0.3746	0.5587	0.100
C(19)	-0.1538(5)	0.5212(2)	0.56200(13)	0.0795(10)
H(19)	-0.2016	0.5263	0.5243	0.095
C(20)	-0.1329(4)	0.6044(2)	0.59752(13)	0.0698(9)
H(20)	-0.1666	0.6661	0.5837	0.084
C(21)	-0.0631(4)	0.59703(19)	0.65291(11)	0.0524(6)
H(21)	-0.0477	0.6540	0.6761	0.063
C(22)	0.3397(7)	0.2258(3)	1.0472(2)	0.143(2)
H(22)A	0.2489	0.1909	1.0602	0.172
H(22)B	0.4070	0.2357	1.0813	0.172
H(22)C	0.3921	0.1874	1.0167	0.172
C(23)	-0.1881(3)	0.5854(2)	0.89937(11)	0.0481(6)
H(23)	-0.1665	0.5773	0.9428	0.058
C(24)	-0.2351(3)	0.6927(2)	0.89000(13)	0.0607(7)
H(24)A	-0.2529	0.7044	0.8476	0.073
H(24)B	-0.1544	0.7357	0.9041	0.073
H(24)C	-0.3280	0.7059	0.9123	0.073
C(25)	-0.3196(3)	0.5148(2)	0.88408(14)	0.0680(8)
H(25)A	-0.2910	0.4481	0.8950	0.082
H(25)B	-0.3406	0.5178	0.8413	0.082
H(25)C	-0.4102	0.5340	0.9063	0.082
N(1)	0.0947(2)	0.61933(16)	0.87946(9)	0.0490(5)
O(1)	0.0743(3)	0.67936(18)	0.99056(9)	0.0812(7)
B(1)	0.0949(6)	0.3597(2)	0.77627(17)	0.0708(11)
H(11)B	0.140(4)	0.3174(19)	0.7375(9)	0.085
H(12)B	0.150(4)	0.362(2)	0.8211(8)	0.085
H(13)B	-0.0230(18)	0.332(2)	0.7835(14)	0.085
P(1)	0.07315(8)	0.49493(4)	0.74943(3)	0.04229(16)
S(1)	0.15712(8)	0.62768(5)	0.94312(3)	0.0562(2)

## 8.1.2 Bindungslängen (Å)

C(1)-S(1)	1.755(3)	C(9)-H(9)B	0.9700
C(1)-H(1)A	0.9600	C(10)-C(15)	1.377(4)
C(1)-H(1)B	0.9600	C(10)-C(11)	1.386(4)
C(1)-H(1)C	0.9600	C(10)-P(1)	1.805(3)
C(2)-C(3)	1.380(4)	C(11)-C(12)	1.383(6)
C(2)-C(7)	1.384(4)	C(11)-H(11)	0.9300
C(2)-S(1)	1.782(3)	C(12)-C(13)	1.346(6)
C(3)-C(4)	1.387(6)	C(12)-H(12)	0.9300
C(3)-H(3)	0.9300	C(13)-C(14)	1.360(6)
C(4)-C(5)	1.376(6)	C(13)-H(13)	0.9300
C(4)-H(4)	0.9300	C(14)-C(15)	1.403(5)
C(5)-C(6)	1.366(5)	C(14)-H(14)	0.9300
C(5)-C(22)	1.512(5)	C(15)-H(15)	0.9300
C(6)-C(7)	1.378(4)	C(16)-C(17)	1.381(3)
C(6)-H(6)	0.9300	C(16)-C(21)	1.387(3)
C(7)-H(7)	0.9300	C(16)-P(1)	1.816(2)
C(8)-N(1)	1.467(3)	C(17)-C(18)	1.362(4)
C(8)-C(9)	1.529(3)	C(17)-H(17)	0.9300
C(8)-C(23)	1.541(3)	C(18)-C(19)	1.370(5)
C(8)-H(8)	0.9800	C(18)-H(18)	0.9300
C(9)-P(1)	1.818(2)	C(19)-C(20)	1.376(4)
C(9)-H(9)A	0.9700	C(19)-H(19)	0.9300

C(20)-C(21)	1.365(4)
C(20)-H(20)	0.9300
C(21)-H(21)	0.9300
C(22)-H(22)A	0.9600
C(22)-H(22)B	0.9600
C(22)-H(22)C	0.9600
C(23)-C(24)	1.511(4)
C(23)-C(25)	1.520(4)
C(23)-H(23)	0.9800
C(24)-H(24)A	0.9600
C(24)-H(24)B	0.9600

C(24)-H(24)C	0.9600
C(25)-H(25)A	0.9600
C(25)-H(25)B	0.9600
C(25)-H(25)C	0.9600
N(1)-S(1)	1.507(2)
O(1)-S(1)	1.445(2)
B(1)-P(1)	1.919(3)
B(1)-H(11)B	1.097(10)
B(1)-H(12)B	1.098(10)
B(1)-H(13)B	1.100(10)

### 8.1.3 Bindungswinkel (deg)

S(1)-C(1)-H(1)A	109.5
S(1)-C(1)-H(1)B	109.5
H(1)A-C(1)-H(1)B	109.5
S(1)-C(1)-H(1)C	109.5
H(1)A-C(1)-H(1)C	109.5
H(1)B-C(1)-H(1)C	109.5
C(3)-C(2)-C(7)	120.0(3)
C(3)-C(2)-S(1)	120.5(3)
C(7)-C(2)-S(1)	119.5(2)
C(2)-C(3)-C(4)	118.8(4)
C(2)-C(3)-H(3)	120.6
C(4)-C(3)-H(3)	120.6
C(5)-C(4)-C(3)	122.0(4)
C(5)-C(4)-H(4)	119.0
C(3)-C(4)-H(4)	119.0
C(6)-C(5)-C(4)	117.9(4)
C(6)-C(5)-C(22)	121.6(4)
C(4)-C(5)-C(22)	120.5(4)
C(5)-C(6)-C(7)	122.0(4)
C(5)-C(6)-H(6)	119.0
C(7)-C(6)-H(6)	119.0
C(6)-C(7)-C(2)	119.4(3)
C(6)-C(7)-H(7)	120.3
C(2)-C(7)-H(7)	120.3
N(1)-C(8)-C(9)	105.8(2)
N(1)-C(8)-C(23)	114.55(19)
C(9)-C(8)-C(23)	111.3(2)
N(1)-C(8)-H(8)	108.3
C(9)-C(8)-H(8)	108.3
C(23)-C(8)-H(8)	108.3
C(8)-C(9)-P(1)	116.59(17)
C(8)-C(9)-H(9)A	108.1
P(1)-C(9)-H(9)A	108.1
C(8)-C(9)-H(9)B	108.1
P(1)-C(9)-H(9)B	108.1
H(9)A-C(9)-H(9)B	107.3
C(15)-C(10)-C(11)	118.5(3)
C(15)-C(10)-P(1)	123.5(2)
C(11)-C(10)-P(1)	117.9(2)
C(12)-C(11)-C(10)	121.0(4)
C(12)-C(11)-H(11)	119.5
C(10)-C(11)-H(11)	119.5
C(13)-C(12)-C(11)	120.1(4)
C(13)-C(12)-H(12)	119.9
C(11)-C(12)-H(12)	119.9

C(12)-C(13)-C(14)	120.4(4)
C(12)-C(13)-H(13)	119.8
C(14)-C(13)-H(13)	119.8
C(13)-C(14)-C(15)	120.5(4)
C(13)-C(14)-H(14)	119.8
C(15)-C(14)-H(14)	119.8
C(10)-C(15)-C(14)	119.5(4)
C(10)-C(15)-H(15)	120.2
C(14)-C(15)-H(15)	120.2
C(17)-C(16)-C(21)	118.3(2)
C(17)-C(16)-P(1)	121.1(2)
C(21)-C(16)-P(1)	120.68(18)
C(18)-C(17)-C(16)	120.7(3)
C(18)-C(17)-H(17)	119.6
C(16)-C(17)-H(17)	119.6
C(17)-C(18)-C(19)	120.8(3)
C(17)-C(18)-H(18)	119.6
C(19)-C(18)-H(18)	119.6
C(18)-C(19)-C(20)	119.1(3)
C(18)-C(19)-H(19)	120.5
C(20)-C(19)-H(19)	120.5
C(21)-C(20)-C(19)	120.5(3)
C(21)-C(20)-H(20)	119.7
C(19)-C(20)-H(20)	119.7
C(20)-C(21)-C(16)	120.6(3)
C(20)-C(21)-H(21)	119.7
C(16)-C(21)-H(21)	119.7
C(5)-C(22)-H(22)A	109.5
C(5)-C(22)-H(22)B	109.5
H(22)A-C(22)-H(22)B	109.5
C(5)-C(22)-H(22)C	109.5
H(22)A-C(22)-H(22)C	109.5
H(22)B-C(22)-H(22)C	109.5
C(24)-C(23)-C(25)	111.2(2)
C(24)-C(23)-C(8)	113.3(2)
C(25)-C(23)-C(8)	111.3(2)
C(24)-C(23)-H(23)	106.9
C(25)-C(23)-H(23)	106.9
C(8)-C(23)-H(23)	106.9
C(23)-C(24)-H(24)A	109.5
C(23)-C(24)-H(24)B	109.5
H(24)A-C(24)-H(24)B	109.5
C(23)-C(24)-H(24)C	109.5
H(24)A-C(24)-H(24)C	109.5
H(24)B-C(24)-H(24)C	109.5

C(23)-C(25)-H(25)A	109.5	C(10)-P(1)-C(16)	103.35(12)
C(23)-C(25)-H(25)B	109.5	C(10)-P(1)-C(9)	111.36(12)
H(25)A-C(25)-H(25)B	109.5	C(16)-P(1)-C(9)	101.77(11)
C(23)-C(25)-H(25)C	109.5	C(10)-P(1)-B(1)	114.19(19)
H(25)A-C(25)-H(25)C	109.5	C(16)-P(1)-B(1)	113.11(14)
H(25)B-C(25)-H(25)C	109.5	C(9)-P(1)-B(1)	112.09(16)
C(8)-N(1)-S(1)	121.82(17)	O(1)-S(1)-N(1)	121.99(13)
P(1)-B(1)-H(11)B	106.6(16)	O(1)-S(1)-C(1)	107.96(16)
P(1)-B(1)-H(12)B	107.3(16)	N(1)-S(1)-C(1)	103.02(16)
H(11)B-B(1)-H(12)B	124(3)	O(1)-S(1)-C(2)	106.02(14)
P(1)-B(1)-H(13)B	106.1(17)	N(1)-S(1)-C(2)	112.41(12)
H(11)B-B(1)-H(13)B	106(3)	C(1)-S(1)-C(2)	103.94(15)
H(12)B-B(1)-H(13)B	107(3)		

### 8.1.4 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C(1)	0.0473(17)	0.076(2)	0.129(3)	-0.026(2)	-0.017(2)	-0.0065(17)
C(2)	0.0439(15)	0.0790(18)	0.0540(14)	-0.0107(14)	-0.0125(13)	-0.0023(16)
C(3)	0.085(3)	0.118(3)	0.0536(16)	-0.0074(19)	-0.0110(17)	0.004(3)
C(4)	0.110(3)	0.130(3)	0.062(2)	0.018(2)	-0.019(2)	-0.025(3)
C(5)	0.096(3)	0.083(2)	0.088(2)	0.0120(19)	-0.035(2)	-0.026(2)
C(6)	0.068(2)	0.0654(18)	0.092(2)	-0.0073(16)	-0.0213(19)	-0.0061(17)
C(7)	0.0447(15)	0.0697(16)	0.0620(16)	-0.0075(14)	-0.0045(14)	-0.0031(14)
C(8)	0.0354(12)	0.0484(12)	0.0419(12)	0.0010(9)	-0.0011(10)	-0.0018(11)
C(9)	0.0381(13)	0.0472(12)	0.0410(11)	-0.0012(9)	0.0023(11)	0.0024(11)
C(10)	0.0406(14)	0.0657(15)	0.0490(14)	-0.0004(12)	0.0011(12)	0.0036(12)
C(11)	0.0471(18)	0.101(2)	0.098(2)	-0.005(2)	0.0040(19)	0.018(2)
C(12)	0.044(2)	0.163(4)	0.112(3)	-0.002(3)	0.007(2)	0.009(3)
C(13)	0.052(2)	0.164(5)	0.088(3)	0.007(3)	0.004(2)	-0.032(3)
C(14)	0.078(3)	0.112(3)	0.104(3)	-0.006(2)	0.010(3)	-0.042(3)
C(15)	0.0580(19)	0.0775(18)	0.089(2)	-0.0062(19)	0.013(2)	-0.0200(17)
C(16)	0.0449(13)	0.0484(11)	0.0411(11)	-0.0053(10)	0.0032(11)	-0.0004(12)
C(17)	0.091(3)	0.0522(14)	0.0570(16)	-0.0118(11)	-0.0036(17)	-0.0051(17)
C(18)	0.111(3)	0.078(2)	0.0609(17)	-0.0205(15)	-0.013(2)	-0.021(2)
C(19)	0.097(3)	0.092(2)	0.0496(15)	-0.0027(15)	-0.0171(19)	-0.010(2)
C(20)	0.082(2)	0.0714(18)	0.0558(15)	0.0063(13)	-0.0109(17)	0.0026(19)
C(21)	0.0609(17)	0.0496(12)	0.0468(12)	-0.0005(10)	-0.0032(14)	0.0017(14)
C(22)	0.198(6)	0.086(3)	0.145(4)	0.038(3)	-0.074(5)	-0.038(4)
C(23)	0.0351(13)	0.0689(15)	0.0404(12)	0.0061(11)	0.0043(11)	-0.0060(13)
C(24)	0.0461(16)	0.0710(17)	0.0650(17)	-0.0096(13)	0.0157(14)	0.0056(15)
C(25)	0.0470(16)	0.081(2)	0.0758(18)	0.0129(16)	0.0050(15)	-0.0179(16)
N(1)	0.0352(10)	0.0597(11)	0.0520(11)	-0.0060(9)	0.0024(10)	-0.0058(11)
O(1)	0.0628(14)	0.1104(16)	0.0702(12)	-0.0429(12)	-0.0133(12)	0.0263(14)
B(1)	0.100(3)	0.0442(16)	0.0683(18)	0.0020(14)	-0.011(2)	0.007(2)
P(1)	0.0452(3)	0.0383(3)	0.0433(3)	-0.0028(3)	0.0009(3)	0.0043(3)
S(1)	0.0376(3)	0.0692(4)	0.0617(4)	-0.0226(3)	-0.0072(3)	0.0045(3)

### 8.1.5 Torsionswinkel (deg)

C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	0.7(5)	C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	1.8(5)
S(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.6(3)	C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	-1.6(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.0(6)	S(1)-C(2)-C(7)-C(6)	178.8(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.2(6)	N(1)-C(8)-C(9)-P(1)	75.7(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(22)	-180.0(4)	C(23)-C(8)-C(9)-P(1)	-159.29(17)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.1(6)	C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	0.2(6)
C(22)-C(5)-C(6)-C(7)	179.1(4)	P(1)-C(10)-C(11)-C(12)	176.2(3)

C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.4(7)	C(11)-C(10)-P(1)-C(9)	165.0(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.7(7)	C(15)-C(10)-P(1)-B(1)	-147.4(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.8(7)	C(11)-C(10)-P(1)-B(1)	36.8(3)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	0.6(5)	C(17)-C(16)-P(1)-C(10)	113.5(3)
P(1)-C(10)-C(15)-C(14)	-175.2(3)	C(21)-C(16)-P(1)-C(10)	-66.9(2)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	-0.3(6)	C(17)-C(16)-P(1)-C(9)	-130.9(3)
C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	0.5(5)	C(21)-C(16)-P(1)-C(9)	48.7(3)
P(1)-C(16)-C(17)-C(18)	-179.9(3)	C(17)-C(16)-P(1)-B(1)	-10.5(3)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-2.1(6)	C(21)-C(16)-P(1)-B(1)	169.1(3)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	1.9(6)	C(8)-C(9)-P(1)-C(10)	-80.9(2)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.2(6)	C(8)-C(9)-P(1)-C(16)	169.54(18)
C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	-1.4(5)	C(8)-C(9)-P(1)-B(1)	48.4(3)
C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	1.2(4)	C(8)-N(1)-S(1)-O(1)	-70.3(2)
P(1)-C(16)-C(21)-C(20)	-178.4(3)	C(8)-N(1)-S(1)-C(1)	168.5(2)
N(1)-C(8)-C(23)-C(24)	56.1(3)	C(8)-N(1)-S(1)-C(2)	57.3(2)
C(9)-C(8)-C(23)-C(24)	-63.8(3)	C(3)-C(2)-S(1)-O(1)	-2.6(3)
N(1)-C(8)-C(23)-C(25)	-177.6(2)	C(7)-C(2)-S(1)-O(1)	177.0(2)
C(9)-C(8)-C(23)-C(25)	62.4(3)	C(3)-C(2)-S(1)-N(1)	-138.3(3)
C(9)-C(8)-N(1)-S(1)	-177.51(17)	C(7)-C(2)-S(1)-N(1)	41.4(3)
C(23)-C(8)-N(1)-S(1)	59.5(3)	C(3)-C(2)-S(1)-C(1)	111.0(3)
C(15)-C(10)-P(1)-C(16)	89.4(3)	C(7)-C(2)-S(1)-C(1)	-69.3(3)
C(11)-C(10)-P(1)-C(16)	-86.5(3)		
C(15)-C(10)-P(1)-C(9)	-19.2(3)		

## 8.2 Strukturdaten von *epi*-112

Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>33</sub> BNOPS	
Molgewicht	437.36 g/mol	
Kristallgröße	0.48 x 0.25 x 0.10 mm <sup>3</sup> , farbloses Prisma	
Raumgruppe	P21 (monoklin)	
Gitterkonstanten	a = 10.075(1) Å	α = 90.00°
	b = 11.934(1) Å	β = 109.17(1)°
	c = 10.819(1) Å	γ = 90.00°
	V = 1228.7(2) Å <sup>3</sup>	z = 4 F(000) = 468
Temperatur	299(2) K	
Dichte	1.182 g cm <sup>-3</sup>	

_diffn_radiation_wavelength	1.54180
_diffn_radiation_type	CuKα
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	'Nonius CAD4'
_diffn_measurement_method	\w/2\q
_diffn_standards_number	3
_diffn_standards_interval_time	120
_diffn_standards_decay_%	0.5
_diffn_reflns_number	2961
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0212
_diffn_reflns_av_sigma/netI	0.0246
_diffn_reflns_limit_h_min	-12
_diffn_reflns_limit_h_max	2
_diffn_reflns_limit_k_min	-14
_diffn_reflns_limit_k_max	0
_diffn_reflns_limit_l_min	-12
_diffn_reflns_limit_l_max	12
_diffn_reflns_theta_min	4.33
_diffn_reflns_theta_max	66.93
_reflns_number_total	2302
_reflns_number_gt	2166
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional R-factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and R-factors based on ALL data will be even larger.

```

_refine_ls_structure_factor_coef      Fsqd
_refine_ls_matrix_type                full
_refine_ls_weighting_scheme           calc
_refine_ls_weighting_details
      'calc w=1/[s^2(Fo^2)+(0.0637P)^2+0.0428P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary          direct
_atom_sites_solution_secondary        difmap
_atom_sites_solution_hydrogens        geom
_refine_ls_hydrogen_treatment         mixed
_refine_ls_extinction_method          SHELXL
_refine_ls_extinction_coef            0.0042(6)
_refine_ls_extinction_expression
      'Fc^*=kFc[1+0.001xFc^2/l^3/sin(2\q)]^-1/4'
_refine_ls_abs_structure_details
      'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881'
_refine_ls_abs_structure_Flack        0.01(2)
_refine_ls_number_reflns             2302
_refine_ls_number_parameters          285
_refine_ls_number_restraints          1
_refine_ls_R_factor_all               0.0348
_refine_ls_R_factor_gt               0.0319
_refine_ls_wR_factor_ref              0.0861
_refine_ls_wR_factor_gt              0.0839
_refine_ls_goodness_of_fit_ref        1.036
_refine_ls_restrained_S_all           1.035
_refine_ls_shift/su_max               0.011
_refine_ls_shift/su_mean              0.001

```

## 8.2.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
S(1)	0.22440(8)	0.26232(6)	0.26578(6)	0.0521(2)
P(1)	0.26317(6)	0.17144(5)	-0.16126(6)	0.03880(17)
O(1)	0.2519(3)	0.3669(2)	0.2093(2)	0.0741(8)
N(1)	0.1576(2)	0.1638(2)	0.1797(2)	0.0472(5)
C(1)	0.1094(5)	0.2865(4)	0.3564(4)	0.0844(13)
H(1)A	0.1498	0.3414	0.4229	0.101
H(1)B	0.0952	0.2178	0.3965	0.101
H(1)C	0.0208	0.3133	0.2988	0.101
C(2)	0.3894(3)	0.2273(3)	0.3864(2)	0.0487(7)
C(3)	0.5073(4)	0.2896(3)	0.3963(3)	0.0638(9)
H(3)	0.5028	0.3498	0.3406	0.077
C(4)	0.6336(4)	0.2606(3)	0.4918(4)	0.0692(9)
H(4)	0.7139	0.3018	0.4982	0.083
C(5)	0.6430(3)	0.1733(3)	0.5765(3)	0.0556(7)
C(6)	0.5235(4)	0.1127(3)	0.5636(3)	0.0611(8)
H(6)	0.5277	0.0529	0.6199	0.073
C(7)	0.3971(4)	0.1382(3)	0.4691(3)	0.0579(8)
H(7)	0.3177	0.0953	0.4613	0.070
C(8)	0.2322(3)	0.1238(2)	0.0904(2)	0.0409(6)
H(8)	0.3328	0.1388	0.1315	0.049
C(9)	0.1787(3)	0.1927(2)	-0.0361(2)	0.0436(6)

H(9)A	0.1877	0.2714	-0.0122	0.052
H(9)B	0.0792	0.1773	-0.0761	0.052
C(10)	0.2338(3)	0.3050(3)	-0.2463(3)	0.0432(6)
C(11)	0.1032(4)	0.3544(3)	-0.2802(4)	0.0661(9)
H(11)	0.0315	0.3189	-0.2588	0.079
C(12)	0.0768(4)	0.4566(4)	-0.3458(4)	0.0766(11)
H(12)	-0.0121	0.4886	-0.3680	0.092
C(13)	0.1799(4)	0.5093(3)	-0.3774(3)	0.0678(9)
H(13)	0.1629	0.5783	-0.4196	0.081
C(14)	0.3081(4)	0.4608(4)	-0.3473(5)	0.0846(13)
H(14)	0.3787	0.4964	-0.3704	0.101
C(15)	0.3357(4)	0.3585(4)	-0.2822(4)	0.0696(10)
H(15)	0.4241	0.3261	-0.2629	0.083
C(16)	0.4496(3)	0.1653(3)	-0.0728(2)	0.0410(5)
C(17)	0.5287(3)	0.0761(3)	-0.0909(3)	0.0537(7)
H(17)	0.4853	0.0193	-0.1490	0.064
C(18)	0.6714(4)	0.0699(4)	-0.0240(4)	0.0707(9)
H(18)	0.7232	0.0093	-0.0373	0.085
C(19)	0.7363(3)	0.1532(4)	0.0618(3)	0.0664(9)
H(19)	0.8324	0.1497	0.1060	0.080
C(20)	0.6589(3)	0.2420(3)	0.0825(3)	0.0638(8)
H(20)	0.7029	0.2979	0.1417	0.077
C(21)	0.5170(3)	0.2486(3)	0.0161(3)	0.0543(7)
H(21)	0.4656	0.3090	0.0306	0.065
C(22)	0.7795(4)	0.1424(4)	0.6797(4)	0.0791(11)
H(22)A	0.7790	0.1687	0.7634	0.095
H(22)B	0.8561	0.1763	0.6592	0.095
H(22)C	0.7904	0.0624	0.6823	0.095
C(23)	0.2120(3)	-0.0025(2)	0.0687(3)	0.0451(6)
H(23)	0.2620	-0.0251	0.0089	0.054
C(24)	0.2775(4)	-0.0660(3)	0.1971(4)	0.0678(9)
H(24)A	0.2214	-0.0549	0.2527	0.081
H(24)B	0.3709	-0.0385	0.2402	0.081
H(24)C	0.2814	-0.1445	0.1791	0.081
C(25)	0.0593(3)	-0.0368(4)	0.0068(4)	0.0683(9)
H(25)A	0.0207	-0.0008	-0.0768	0.082
H(25)B	0.0070	-0.0145	0.0626	0.082
H(25)C	0.0535	-0.1166	-0.0046	0.082
B(1)	0.1912(4)	0.0507(3)	-0.2839(4)	0.0519(8)
H(11)B	0.213(4)	-0.019(3)	-0.236(4)	0.062
H(12)B	0.259(4)	0.062(3)	-0.346(3)	0.062
H(13)B	0.083(4)	0.065(3)	-0.329(4)	0.062

## 8.2.2 Bindungslängen (Å)

S(1)-O(1)	1.455(3)	C(2)-C(7)	1.376(4)
S(1)-N(1)	1.514(3)	C(3)-C(4)	1.393(5)
S(1)-C(1)	1.770(4)	C(3)-H(3)	0.9300
S(1)-C(2)	1.793(3)	C(4)-C(5)	1.370(5)
P(1)-C(16)	1.808(3)	C(4)-H(4)	0.9300
P(1)-C(10)	1.815(3)	C(5)-C(6)	1.372(5)
P(1)-C(9)	1.838(3)	C(5)-C(22)	1.505(5)
P(1)-B(1)	1.931(4)	C(6)-C(7)	1.380(5)
N(1)-C(8)	1.484(3)	C(6)-H(6)	0.9300
C(1)-H(1)A	0.9600	C(7)-H(7)	0.9300
C(1)-H(1)B	0.9600	C(8)-C(23)	1.529(4)
C(1)-H(1)C	0.9600	C(8)-C(9)	1.534(4)
C(2)-C(3)	1.375(5)	C(8)-H(8)	0.9800



C(9)-H(9)A	0.9700	C(20)-C(21)	1.375(4)
C(9)-H(9)B	0.9700	C(20)-H(20)	0.9300
C(10)-C(15)	1.369(4)	C(21)-H(21)	0.9300
C(10)-C(11)	1.377(4)	C(22)-H(22)A	0.9600
C(11)-C(12)	1.392(5)	C(22)-H(22)B	0.9600
C(11)-H(11)	0.9300	C(22)-H(22)C	0.9600
C(12)-C(13)	1.351(6)	C(23)-C(25)	1.519(4)
C(12)-H(12)	0.9300	C(23)-C(24)	1.529(4)
C(13)-C(14)	1.354(6)	C(23)-H(23)	0.9800
C(13)-H(13)	0.9300	C(24)-H(24)A	0.9600
C(14)-C(15)	1.392(5)	C(24)-H(24)B	0.9600
C(14)-H(14)	0.9300	C(24)-H(24)C	0.9600
C(15)-H(15)	0.9300	C(25)-H(25)A	0.9600
C(16)-C(17)	1.382(4)	C(25)-H(25)B	0.9600
C(16)-C(21)	1.395(4)	C(25)-H(25)C	0.9600
C(17)-C(18)	1.383(5)	B(1)-H(11)B	0.96(4)
C(17)-H(17)	0.9300	B(1)-H(12)B	1.12(4)
C(18)-C(19)	1.371(6)	B(1)-H(13)B	1.06(4)
C(18)-H(18)	0.9300		
C(19)-C(20)	1.377(5)		
C(19)-H(19)	0.9300		

### 8.2.3 Bindungswinkel (deg)

O(1)-S(1)-N(1)	121.01(14)	C(2)-C(7)-H(7)	120.2
O(1)-S(1)-C(1)	110.0(2)	C(6)-C(7)-H(7)	120.2
N(1)-S(1)-C(1)	103.15(19)	N(1)-C(8)-C(23)	110.2(2)
O(1)-S(1)-C(2)	104.28(16)	N(1)-C(8)-C(9)	107.7(2)
N(1)-S(1)-C(2)	112.65(14)	C(23)-C(8)-C(9)	113.7(2)
C(1)-S(1)-C(2)	104.72(16)	N(1)-C(8)-H(8)	108.4
C(16)-P(1)-C(10)	105.79(13)	C(23)-C(8)-H(8)	108.4
C(16)-P(1)-C(9)	105.51(11)	C(9)-C(8)-H(8)	108.4
C(10)-P(1)-C(9)	102.37(13)	C(8)-C(9)-P(1)	118.09(18)
C(16)-P(1)-B(1)	115.05(16)	C(8)-C(9)-H(9)A	107.8
C(10)-P(1)-B(1)	110.18(16)	P(1)-C(9)-H(9)A	107.8
C(9)-P(1)-B(1)	116.68(14)	C(8)-C(9)-H(9)B	107.8
C(8)-N(1)-S(1)	115.61(19)	P(1)-C(9)-H(9)B	107.8
S(1)-C(1)-H(1)A	109.5	H(9)A-C(9)-H(9)B	107.1
S(1)-C(1)-H(1)B	109.5	C(15)-C(10)-C(11)	117.7(3)
H(1)A-C(1)-H(1)B	109.5	C(15)-C(10)-P(1)	122.7(2)
S(1)-C(1)-H(1)C	109.5	C(11)-C(10)-P(1)	119.5(2)
H(1)A-C(1)-H(1)C	109.5	C(10)-C(11)-C(12)	121.1(3)
H(1)B-C(1)-H(1)C	109.5	C(10)-C(11)-H(11)	119.4
C(3)-C(2)-C(7)	120.2(3)	C(12)-C(11)-H(11)	119.4
C(3)-C(2)-S(1)	120.1(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.2(4)
C(7)-C(2)-S(1)	119.6(3)	C(13)-C(12)-H(12)	119.9
C(2)-C(3)-C(4)	118.6(3)	C(11)-C(12)-H(12)	119.9
C(2)-C(3)-H(3)	120.7	C(12)-C(13)-C(14)	119.5(3)
C(4)-C(3)-H(3)	120.7	C(12)-C(13)-H(13)	120.2
C(5)-C(4)-C(3)	122.0(3)	C(14)-C(13)-H(13)	120.2
C(5)-C(4)-H(4)	119.0	C(13)-C(14)-C(15)	120.8(3)
C(3)-C(4)-H(4)	119.0	C(13)-C(14)-H(14)	119.6
C(4)-C(5)-C(6)	117.8(3)	C(15)-C(14)-H(14)	119.6
C(4)-C(5)-C(22)	121.9(3)	C(10)-C(15)-C(14)	120.6(3)
C(6)-C(5)-C(22)	120.2(4)	C(10)-C(15)-H(15)	119.7
C(5)-C(6)-C(7)	121.6(3)	C(14)-C(15)-H(15)	119.7
C(5)-C(6)-H(6)	119.2	C(17)-C(16)-C(21)	118.3(3)
C(7)-C(6)-H(6)	119.2	C(17)-C(16)-P(1)	120.2(2)
C(2)-C(7)-C(6)	119.6(3)	C(21)-C(16)-P(1)	121.5(2)

C(16)-C(17)-C(18)	121.0(3)	C(8)-C(23)-C(24)	110.7(3)
C(16)-C(17)-H(17)	119.5	C(25)-C(23)-H(23)	107.5
C(18)-C(17)-H(17)	119.5	C(8)-C(23)-H(23)	107.5
C(19)-C(18)-C(17)	119.9(3)	C(24)-C(23)-H(23)	107.5
C(19)-C(18)-H(18)	120.1	C(23)-C(24)-H(24)A	109.5
C(17)-C(18)-H(18)	120.1	C(23)-C(24)-H(24)B	109.5
C(18)-C(19)-C(20)	119.9(3)	H(24)A-C(24)-H(24)B	109.5
C(18)-C(19)-H(19)	120.0	C(23)-C(24)-H(24)C	109.5
C(20)-C(19)-H(19)	120.0	H(24)A-C(24)-H(24)C	109.5
C(21)-C(20)-C(19)	120.4(3)	H(24)B-C(24)-H(24)C	109.5
C(21)-C(20)-H(20)	119.8	C(23)-C(25)-H(25)A	109.5
C(19)-C(20)-H(20)	119.8	C(23)-C(25)-H(25)B	109.5
C(20)-C(21)-C(16)	120.4(3)	H(25)A-C(25)-H(25)B	109.5
C(20)-C(21)-H(21)	119.8	C(23)-C(25)-H(25)C	109.5
C(16)-C(21)-H(21)	119.8	H(25)A-C(25)-H(25)C	109.5
C(5)-C(22)-H(22)A	109.5	H(25)B-C(25)-H(25)C	109.5
C(5)-C(22)-H(22)B	109.5	P(1)-B(1)-H(11)B	108(2)
H(22)A-C(22)-H(22)B	109.5	P(1)-B(1)-H(12)B	99(2)
C(5)-C(22)-H(22)C	109.5	H(11)B-B(1)-H(12)B	110(3)
H(22)A-C(22)-H(22)C	109.5	P(1)-B(1)-H(13)B	107(2)
H(22)B-C(22)-H(22)C	109.5	H(11)B-B(1)-H(13)B	114(3)
C(25)-C(23)-C(8)	113.4(3)	H(12)B-B(1)-H(13)B	117(3)
C(25)-C(23)-C(24)	109.9(3)		

## 8.2.4 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
S(1)	0.0618(4)	0.0506(4)	0.0416(3)	-0.0019(3)	0.0139(3)	0.0110(3)
P(1)	0.0402(3)	0.0386(3)	0.0384(3)	-0.0003(3)	0.0140(2)	-0.0008(3)
O(1)	0.103(2)	0.0459(13)	0.0598(13)	0.0076(11)	0.0079(13)	0.0072(13)
N(1)	0.0447(11)	0.0577(14)	0.0408(10)	-0.0019(12)	0.0163(9)	0.0040(13)
C(1)	0.085(3)	0.108(4)	0.064(2)	-0.021(2)	0.0292(19)	0.034(3)
C(2)	0.0572(16)	0.0486(16)	0.0378(12)	-0.0051(11)	0.0120(12)	0.0023(13)
C(3)	0.080(2)	0.0445(17)	0.0601(18)	0.0041(14)	0.0137(17)	-0.0051(15)
C(4)	0.065(2)	0.058(2)	0.077(2)	-0.0076(19)	0.0127(17)	-0.0144(18)
C(5)	0.0636(17)	0.0492(15)	0.0485(14)	-0.0117(15)	0.0110(12)	0.0050(17)
C(6)	0.075(2)	0.0547(19)	0.0471(15)	0.0066(14)	0.0107(14)	-0.0018(16)
C(7)	0.0646(18)	0.062(2)	0.0460(15)	0.0066(14)	0.0160(13)	-0.0077(15)
C(8)	0.0367(12)	0.0488(14)	0.0372(12)	-0.0013(11)	0.0123(10)	0.0004(11)
C(9)	0.0443(13)	0.0428(15)	0.0459(13)	0.0042(11)	0.0180(11)	0.0071(11)
C(10)	0.0472(15)	0.0447(15)	0.0379(13)	0.0015(11)	0.0142(11)	-0.0013(12)
C(11)	0.0536(18)	0.062(2)	0.087(2)	0.0218(19)	0.0297(17)	0.0073(16)
C(12)	0.071(2)	0.068(2)	0.095(3)	0.033(2)	0.032(2)	0.0243(19)
C(13)	0.084(2)	0.055(2)	0.063(2)	0.0193(16)	0.0214(18)	0.0055(18)
C(14)	0.068(2)	0.089(3)	0.098(3)	0.048(3)	0.028(2)	-0.008(2)
C(15)	0.0529(18)	0.082(3)	0.077(2)	0.037(2)	0.0253(16)	0.0064(18)
C(16)	0.0434(12)	0.0394(12)	0.0428(11)	0.0034(12)	0.0176(10)	-0.0024(13)
C(17)	0.0502(15)	0.0531(17)	0.0553(15)	-0.0049(14)	0.0140(12)	0.0059(14)
C(18)	0.0537(18)	0.073(2)	0.082(2)	-0.001(2)	0.0184(16)	0.0196(18)
C(19)	0.0452(15)	0.076(2)	0.0693(19)	0.0098(18)	0.0073(13)	0.0033(17)
C(20)	0.0561(18)	0.057(2)	0.0666(17)	-0.0056(16)	0.0049(15)	-0.0119(16)
C(21)	0.0488(15)	0.0452(16)	0.0649(16)	-0.0090(14)	0.0133(13)	-0.0043(13)
C(22)	0.073(2)	0.075(3)	0.072(2)	-0.0099(19)	-0.0009(17)	0.007(2)
C(23)	0.0463(14)	0.0459(15)	0.0461(14)	0.0021(12)	0.0190(12)	0.0027(12)
C(24)	0.078(2)	0.056(2)	0.067(2)	0.0147(18)	0.0192(18)	0.0114(18)
C(25)	0.0597(19)	0.069(2)	0.073(2)	-0.0013(18)	0.0170(17)	-0.0184(18)
B(1)	0.055(2)	0.050(2)	0.0504(18)	-0.0084(16)	0.0162(16)	-0.0088(16)

## 8.2.5 Torsionswinkel (deg)

O(1)-S(1)-N(1)-C(8)	56.4(3)	C(9)-P(1)-C(10)-C(11)	-44.9(3)
C(1)-S(1)-N(1)-C(8)	179.8(2)	B(1)-P(1)-C(10)-C(11)	79.9(3)
C(2)-S(1)-N(1)-C(8)	-67.8(2)	C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.5(6)
O(1)-S(1)-C(2)-C(3)	-6.7(3)	P(1)-C(10)-C(11)-C(12)	-179.8(3)
N(1)-S(1)-C(2)-C(3)	126.3(3)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.1(7)
C(1)-S(1)-C(2)-C(3)	-122.3(3)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.4(7)
O(1)-S(1)-C(2)-C(7)	173.1(3)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.1(7)
N(1)-S(1)-C(2)-C(7)	-53.9(3)	C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	1.8(6)
C(1)-S(1)-C(2)-C(7)	57.5(3)	P(1)-C(10)-C(15)-C(14)	-180.0(3)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.2(5)	C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	-0.5(7)
S(1)-C(2)-C(3)-C(4)	179.5(3)	C(10)-P(1)-C(16)-C(17)	-124.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.9(5)	C(9)-P(1)-C(16)-C(17)	127.3(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.1(5)	B(1)-P(1)-C(16)-C(17)	-2.8(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(22)	-179.8(4)	C(10)-P(1)-C(16)-C(21)	56.2(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.2(5)	C(9)-P(1)-C(16)-C(21)	-51.9(2)
C(22)-C(5)-C(6)-C(7)	-179.3(3)	B(1)-P(1)-C(16)-C(21)	178.0(2)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	1.1(5)	C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.8(5)
S(1)-C(2)-C(7)-C(6)	-178.7(3)	P(1)-C(16)-C(17)-C(18)	-180.0(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	-0.9(5)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.0(6)
S(1)-N(1)-C(8)-C(23)	148.4(2)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	0.8(6)
S(1)-N(1)-C(8)-C(9)	-87.0(2)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.9(6)
N(1)-C(8)-C(9)-P(1)	174.62(19)	C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	0.1(5)
C(23)-C(8)-C(9)-P(1)	-62.9(3)	C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	0.7(4)
C(16)-P(1)-C(9)-C(8)	-43.2(2)	P(1)-C(16)-C(21)-C(20)	179.9(3)
C(10)-P(1)-C(9)-C(8)	-153.7(2)	N(1)-C(8)-C(23)-C(25)	60.8(3)
B(1)-P(1)-C(9)-C(8)	85.9(2)	C(9)-C(8)-C(23)-C(25)	-60.2(3)
C(16)-P(1)-C(10)-C(15)	26.7(3)	N(1)-C(8)-C(23)-C(24)	-63.3(3)
C(9)-P(1)-C(10)-C(15)	136.9(3)	C(9)-C(8)-C(23)-C(24)	175.7(2)
B(1)-P(1)-C(10)-C(15)	-98.3(3)		
C(16)-P(1)-C(10)-C(11)	-155.2(3)		

## 8.3 Strukturdaten von 127

Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>33</sub> BNO <sub>2</sub> PS	
Molgewicht	453.36 g/mol	
Kristallgröße	0.60 x 0.55 x 0.10 mm <sup>3</sup> , laminar, farblos	
Raumgruppe	P21 (monoklin)	
Gitterkonstanten	a = 9.365(2) Å	α = 90.00°
	b = 9.625(2) Å	β = 92.49(1)°
	c = 14.540(3) Å	γ = 90.00°
	V = 1309.4(5) Å <sup>3</sup>	z = 4 F(000) = 484
Temperatur	299(2) K	
Dichte	1.150 g cm <sup>-3</sup>	
_diffn_ambient_temperature	299(2)	
_diffn_radiation_wavelength	1.54180	
_diffn_radiation_type	CuKα	
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'	
_diffn_radiation_monochromator	graphite	
_diffn_measurement_device_type	'Nonius CAD4'	
_diffn_measurement_method	\w/2\q	
_diffn_standards_number	3	
_diffn_standards_interval_time	120	
_diffn_standards_decay_%	2.5	

```

_diffn_reflns_number          5732
_diffn_reflns_av_R_equivalents 0.1009
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI  0.0461
_diffn_reflns_limit_h_min     -11
_diffn_reflns_limit_h_max      2
_diffn_reflns_limit_k_min     -11
_diffn_reflns_limit_k_max      11
_diffn_reflns_limit_l_min     -17
_diffn_reflns_limit_l_max      17
_diffn_reflns_theta_min        3.04
_diffn_reflns_theta_max        66.95
_reflns_number_total           4649
_reflns_number_gt              4363
_reflns_threshold_expression    >2sigma(I)

```

Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional R-factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and R-factors based on ALL data will be even larger.

```

_refine_ls_structure_factor_coef  Fsqd
_refine_ls_matrix_type            full
_refine_ls_weighting_scheme        calc
_refine_ls_weighting_details
    'calc w=1/[s^2(Fo^2)+(0.1502P)^2+0.1277P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary      direct
_atom_sites_solution_secondary    difmap
_atom_sites_solution_hydrogens    geom
_refine_ls_hydrogen_treatment     mixed
_refine_ls_extinction_method       SHELXL
_refine_ls_extinction_coef         0.0104(18)
_refine_ls_extinction_expression
    'Fc*^=kFc[1+0.001xFc^2/l^3/sin(2\q)]^-1/4'
_refine_ls_abs_structure_details
    'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881'
_refine_ls_abs_structure_Flack    0.00(3)
_refine_ls_number_reflns          4649
_refine_ls_number_parameters       365
_refine_ls_number_restraints       16
_refine_ls_R_factor_all            0.0765
_refine_ls_R_factor_gt             0.0701
_refine_ls_wR_factor_ref           0.1854
_refine_ls_wR_factor_gt            0.1790
_refine_ls_goodness_of_fit_ref     1.028
_refine_ls_restrained_S_all        1.095
_refine_ls_shift/su_max            0.008
_refine_ls_shift/su_mean           0.001

```

### 8.3.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	-0.3804(4)	-0.8050(4)	0.1210(3)	0.0664(9)
C(2)	-0.4188(8)	-0.6791(5)	0.1615(3)	0.0942(15)
H(2)	-0.4745	-0.6144	0.1287	0.113
C(3)	-0.3727(9)	-0.6536(6)	0.2500(4)	0.1077(19)
H(3)	-0.3974	-0.5702	0.2775	0.129

C(4)	-0.2893(6)	-0.7494(6)	0.3004(4)	0.0901(14)
C(5)	-0.2587(5)	-0.8759(6)	0.2601(4)	0.0863(13)
H(5)	-0.2072	-0.9429	0.2936	0.104
C(6)	-0.3045(4)	-0.9025(5)	0.1706(3)	0.0777(10)
H(6)	-0.2836	-0.9874	0.1438	0.093
C(7)	-0.7237(5)	-0.8631(5)	0.0588(3)	0.0748(10)
H(7)A	-0.6985	-0.7644	0.0560	0.090
C(8)A	-0.7142(8)	-0.8870(7)	0.1648(5)	0.0630(16)
H(81)A	-0.6619	-0.8078	0.1902	0.076
H(82)A	-0.8112	-0.8776	0.1846	0.076
C(9)A	-0.6622(6)	-0.9941(7)	0.2083(5)	0.0526(13)
H(91)A	-0.5640	-0.9706	0.2258	0.063
H(92)A	-0.6577	-1.0676	0.1629	0.063
C(8)B	-0.7853(6)	-0.9657(8)	0.1320(5)	0.0587(15)
H(81)B	-0.8396	-0.9038	0.1698	0.070
H(82)B	-0.8566	-1.0171	0.0956	0.070
C(9)B	-0.7444(9)	-1.0471(8)	0.1841(5)	0.0705(19)
H(91)B	-0.6453	-1.0579	0.1686	0.085
H(92)B	-0.7913	-1.1311	0.1617	0.085
C(10)	-0.8091(4)	-1.2463(5)	0.2985(3)	0.0717(10)
C(11)	-0.7704(5)	-1.3393(8)	0.2315(3)	0.0945(14)
H(11)	-0.7071	-1.3107	0.1877	0.113
C(12)	-0.8227(7)	-1.4727(8)	0.2278(5)	0.1100(18)
H(12)	-0.7954	-1.5336	0.1821	0.132
C(13)	-0.9174(7)	-1.5155(9)	0.2937(5)	0.1140(19)
H(13)	-0.9529	-1.6058	0.2929	0.137
C(14)	-0.9570(6)	-1.4250(8)	0.3584(5)	0.1031(17)
H(14)	-1.0215	-1.4539	0.4013	0.124
C(15)	-0.9047(4)	-1.2897(6)	0.3633(3)	0.0833(12)
H(15)	-0.9332	-1.2294	0.4090	0.100
C(16)A	-0.5492(10)	-1.0921(12)	0.3823(8)	0.065(3)
C(17)A	-0.4590(17)	-1.1942(16)	0.3499(11)	0.102(5)
H(17)A	-0.4779	-1.2473	0.2973	0.122
C(18)A	-0.331(3)	-1.206(2)	0.410(2)	0.140(10)
H(18)A	-0.2654	-1.2751	0.3963	0.168
C(19)A	-0.302(2)	-1.129(2)	0.4795(15)	0.122(6)
H(19)A	-0.2157	-1.1409	0.5125	0.146
C(20)A	-0.397(2)	-1.027(3)	0.5077(16)	0.144(10)
H(20)A	-0.3766	-0.9735	0.5599	0.173
C(21)A	-0.5176(18)	-1.0095(16)	0.4563(10)	0.091(4)
H(21)A	-0.5811	-0.9397	0.4716	0.109
C(16)B	-0.5791(11)	-1.1009(14)	0.3477(9)	0.058(3)
C(17)B	-0.4778(15)	-1.192(2)	0.3054(15)	0.100(5)
H(17)B	-0.5006	-1.2342	0.2491	0.120
C(18)B	-0.3390(15)	-1.218(2)	0.3529(18)	0.108(5)
H(18)B	-0.2771	-1.2803	0.3267	0.130
C(19)B	-0.298(2)	-1.159(3)	0.428(2)	0.124(10)
H(19)B	-0.2066	-1.1737	0.4538	0.149
C(20)B	-0.3942(17)	-1.070(3)	0.4717(16)	0.118(8)
H(20)B	-0.3707	-1.0294	0.5284	0.142
C(21)B	-0.5229(15)	-1.046(3)	0.4271(12)	0.105(8)
H(21)B	-0.5811	-0.9823	0.4556	0.126
C(22)	-0.2364(8)	-0.7242(11)	0.3992(4)	0.125(2)
H(22)A	-0.3167	-0.7123	0.4373	0.150
H(22)B	-0.1783	-0.6420	0.4021	0.150
H(22)C	-0.1808	-0.8024	0.4207	0.150
C(23)	-0.8509(5)	-0.8673(6)	-0.0102(4)	0.0945(14)
H(23)	-0.8744	-0.9653	-0.0212	0.113

C(24)	-0.9802(8)	-0.7998(15)	0.0289(8)	0.163(4)
H(24)A	-0.9599	-0.7038	0.0419	0.196
H(24)B	-1.0036	-0.8464	0.0847	0.196
H(24)C	-1.0595	-0.8062	-0.0150	0.196
C(25)	-0.8223(7)	-0.8042(10)	-0.1005(5)	0.124(3)
H(25)A	-0.7450	-0.8526	-0.1276	0.149
H(25)B	-0.7971	-0.7083	-0.0920	0.149
H(25)C	-0.9064	-0.8109	-0.1404	0.149
N(1)	-0.5961(3)	-0.9263(3)	0.0181(2)	0.0605(7)
H(1)N	-0.583(5)	-1.013(2)	0.024(3)	0.073
O(1)	-0.3511(4)	-0.9446(4)	-0.0296(2)	0.0807(8)
O(2)	-0.4754(4)	-0.7187(3)	-0.0390(2)	0.0856(9)
B(1)	-0.8548(7)	-0.9449(9)	0.3700(5)	0.0960(18)
H(11)B	-0.848(7)	-0.981(7)	0.442(2)	0.115
H(12)B	-0.959(4)	-0.947(8)	0.333(4)	0.115
H(13)B	-0.805(7)	-0.840(4)	0.371(5)	0.115
P(1)	-0.73638(11)	-1.07313(12)	0.30963(7)	0.0769(4)
S(1)	-0.44683(10)	-0.84655(8)	0.00902(6)	0.0646(3)

### 8.3.2 Bindungslängen (Å)

C(1)-C(6)	1.365(6)	C(14)-C(15)	1.392(9)
C(1)-C(2)	1.401(6)	C(14)-H(14)	0.9300
C(1)-S(1)	1.763(4)	C(15)-H(15)	0.9300
C(2)-C(3)	1.362(8)	C(16)A-C(21)A	1.360(17)
C(2)-H(2)	0.9300	C(16)A-C(17)A	1.391(14)
C(3)-C(4)	1.395(9)	C(16)A-P(1)	2.016(10)
C(3)-H(3)	0.9300	C(17)A-C(18)A	1.46(2)
C(4)-C(5)	1.387(8)	C(17)A-H(17)A	0.9300
C(4)-C(22)	1.519(8)	C(18)A-C(19)A	1.28(3)
C(5)-C(6)	1.375(7)	C(18)A-H(18)A	0.9300
C(5)-H(5)	0.9300	C(19)A-C(20)A	1.39(3)
C(6)-H(6)	0.9300	C(19)A-H(19)A	0.9300
C(7)-N(1)	1.487(5)	C(20)A-C(21)A	1.340(18)
C(7)-C(23)	1.524(7)	C(20)A-H(20)A	0.9300
C(7)-C(8)A	1.557(8)	C(21)A-H(21)A	0.9300
C(7)-C(8)B	1.580(7)	C(16)B-C(21)B	1.355(17)
C(7)-H(7)A	0.9800	C(16)B-C(17)B	1.449(15)
C(8)A-C(9)A	1.293(8)	C(16)B-P(1)	1.574(10)
C(8)A-H(81)A	0.9700	C(17)B-C(18)B	1.47(2)
C(8)A-H(82)A	0.9700	C(17)B-H(17)B	0.9300
C(9)A-P(1)	1.823(6)	C(18)B-C(19)B	1.28(3)
C(9)A-H(91)A	0.9700	C(18)B-H(18)B	0.9300
C(9)A-H(92)A	0.9700	C(19)B-C(20)B	1.41(3)
C(8)B-C(9)B	1.144(9)	C(19)B-H(19)B	0.9300
C(8)B-H(81)B	0.9700	C(20)B-C(21)B	1.363(17)
C(8)B-H(82)B	0.9700	C(20)B-H(20)B	0.9300
C(9)B-P(1)	1.841(8)	C(21)B-H(21)B	0.9300
C(9)B-H(91)B	0.9700	C(22)-H(22)A	0.9600
C(9)B-H(92)B	0.9700	C(22)-H(22)B	0.9600
C(10)-C(11)	1.382(7)	C(22)-H(22)C	0.9600
C(10)-C(15)	1.392(6)	C(23)-C(25)	1.482(9)
C(10)-P(1)	1.805(5)	C(23)-C(24)	1.507(11)
C(11)-C(12)	1.375(10)	C(23)-H(23)	0.9800
C(11)-H(11)	0.9300	C(24)-H(24)A	0.9600
C(12)-C(13)	1.395(10)	C(24)-H(24)B	0.9600
C(12)-H(12)	0.9300	C(24)-H(24)C	0.9600
C(13)-C(14)	1.346(10)	C(25)-H(25)A	0.9600
C(13)-H(13)	0.9300	C(25)-H(25)B	0.9600

C(25)-H(25)C	0.9600	B(1)-P(1)	1.899(6)
N(1)-S(1)	1.605(3)	B(1)-H(11)B	1.10(2)
N(1)-H(1)N	0.85(2)	B(1)-H(12)B	1.09(2)
O(1)-S(1)	1.433(3)	B(1)-H(13)B	1.11(2)
O(2)-S(1)	1.434(3)		

### 8.3.3 Bindungswinkel (deg)

C(6)-C(1)-C(2)	120.6(4)	C(11)-C(10)-C(15)	118.6(5)
C(6)-C(1)-S(1)	119.2(3)	C(11)-C(10)-P(1)	123.5(4)
C(2)-C(1)-S(1)	119.8(4)	C(15)-C(10)-P(1)	117.9(4)
C(3)-C(2)-C(1)	118.5(5)	C(12)-C(11)-C(10)	121.9(5)
C(3)-C(2)-H(2)	120.8	C(12)-C(11)-H(11)	119.0
C(1)-C(2)-H(2)	120.8	C(10)-C(11)-H(11)	119.0
C(2)-C(3)-C(4)	121.6(5)	C(11)-C(12)-C(13)	119.0(6)
C(2)-C(3)-H(3)	119.2	C(11)-C(12)-H(12)	120.5
C(4)-C(3)-H(3)	119.2	C(13)-C(12)-H(12)	120.5
C(5)-C(4)-C(3)	118.6(5)	C(14)-C(13)-C(12)	119.4(7)
C(5)-C(4)-C(22)	118.4(6)	C(14)-C(13)-H(13)	120.3
C(3)-C(4)-C(22)	122.9(6)	C(12)-C(13)-H(13)	120.3
C(6)-C(5)-C(4)	120.1(5)	C(13)-C(14)-C(15)	122.3(6)
C(6)-C(5)-H(5)	120.0	C(13)-C(14)-H(14)	118.8
C(4)-C(5)-H(5)	120.0	C(15)-C(14)-H(14)	118.8
C(1)-C(6)-C(5)	120.4(4)	C(14)-C(15)-C(10)	118.7(5)
C(1)-C(6)-H(6)	119.8	C(14)-C(15)-H(15)	120.6
N(1)-C(7)-C(23)	110.2(4)	C(10)-C(15)-H(15)	120.6
N(1)-C(7)-C(8)A	108.7(4)	C(21)A-C(16)A-C(17)A	124.5(11)
C(23)-C(7)-C(8)A	131.0(4)	C(21)A-C(16)A-P(1)	121.1(10)
N(1)-C(7)-C(8)B	109.6(4)	C(17)A-C(16)A-P(1)	114.4(10)
C(23)-C(7)-C(8)B	97.4(4)	C(16)A-C(17)A-C(18)A	110.5(16)
C(8)A-C(7)-C(8)B	41.2(4)	C(16)A-C(17)A-H(17)A	124.8
N(1)-C(7)-H(7)A	100.4	C(18)A-C(17)A-H(17)A	124.8
C(23)-C(7)-H(7)A	100.4	C(19)A-C(18)A-C(17)A	125(2)
C(8)A-C(7)-H(7)A	100.4	C(19)A-C(18)A-H(18)A	117.7
C(8)B-C(7)-H(7)A	136.8	C(17)A-C(18)A-H(18)A	117.7
C(9)A-C(8)A-C(7)	127.3(6)	C(18)A-C(19)A-C(20)A	121.9(19)
C(9)A-C(8)A-H(81)A	105.5	C(18)A-C(19)A-H(19)A	119.1
C(7)-C(8)A-H(81)A	105.5	C(20)A-C(19)A-H(19)A	119.1
C(9)A-C(8)A-H(82)A	105.5	C(21)A-C(20)A-C(19)A	117.2(18)
C(7)-C(8)A-H(82)A	105.5	C(21)A-C(20)A-H(20)A	121.4
H(81)A-C(8)A-H(82)A	106.1	C(19)A-C(20)A-H(20)A	121.4
C(8)A-C(9)A-P(1)	125.4(5)	C(20)A-C(21)A-C(16)A	121.1(16)
C(8)A-C(9)A-H(91)A	106.0	C(20)A-C(21)A-H(21)A	119.5
P(1)-C(9)A-H(91)A	106.0	C(16)A-C(21)A-H(21)A	119.5
C(8)A-C(9)A-H(92)A	106.0	C(21)B-C(16)B-C(17)B	111.1(13)
P(1)-C(9)A-H(92)A	106.0	C(21)B-C(16)B-P(1)	123.8(12)
H(91)A-C(9)A-H(92)A	106.3	C(17)B-C(16)B-P(1)	125.0(11)
C(9)B-C(8)B-C(7)	138.8(6)	C(16)B-C(17)B-C(18)B	119.0(17)
C(9)B-C(8)B-H(81)B	102.4	C(16)B-C(17)B-H(17)B	120.5
C(7)-C(8)B-H(81)B	102.4	C(18)B-C(17)B-H(17)B	120.5
C(9)B-C(8)B-H(82)B	102.4	C(19)B-C(18)B-C(17)B	123.8(19)
C(7)-C(8)B-H(82)B	102.4	C(19)B-C(18)B-H(18)B	118.1
H(81)B-C(8)B-H(82)B	104.9	C(17)B-C(18)B-H(18)B	118.1
C(8)B-C(9)B-P(1)	138.4(7)	C(18)B-C(19)B-C(20)B	119(2)
C(8)B-C(9)B-H(91)B	102.5	C(18)B-C(19)B-H(19)B	120.7
P(1)-C(9)B-H(91)B	102.5	C(20)B-C(19)B-H(19)B	120.7
C(8)B-C(9)B-H(92)B	102.5	C(21)B-C(20)B-C(19)B	117(2)
P(1)-C(9)B-H(92)B	102.5	C(21)B-C(20)B-H(20)B	121.4
H(91)B-C(9)B-H(92)B	104.9	C(19)B-C(20)B-H(20)B	121.4

C(16)B-C(21)B-C(20)B	130(2)	S(1)-N(1)-H(1)N	111(3)
C(16)B-C(21)B-H(21)B	115.0	P(1)-B(1)-H(11)B	103(4)
C(20)B-C(21)B-H(21)B	115.0	P(1)-B(1)-H(12)B	107(4)
C(4)-C(22)-H(22)A	109.5	H(11)B-B(1)-H(12)B	118(5)
C(4)-C(22)-H(22)B	109.5	P(1)-B(1)-H(13)B	110(4)
H(22)A-C(22)-H(22)B	109.5	H(11)B-B(1)-H(13)B	106(5)
C(4)-C(22)-H(22)C	109.5	H(12)B-B(1)-H(13)B	113(5)
H(22)A-C(22)-H(22)C	109.5	C(16)B-P(1)-C(10)	102.6(5)
H(22)B-C(22)-H(22)C	109.5	C(16)B-P(1)-C(9)A	88.4(5)
C(25)-C(23)-C(24)	109.6(7)	C(10)-P(1)-C(9)A	117.9(3)
C(25)-C(23)-C(7)	114.0(4)	C(16)B-P(1)-C(9)B	111.7(6)
C(24)-C(23)-C(7)	111.0(6)	C(10)-P(1)-C(9)B	92.2(3)
C(25)-C(23)-H(23)	107.3	C(9)A-P(1)-C(9)B	30.9(3)
C(24)-C(23)-H(23)	107.3	C(16)B-P(1)-B(1)	120.3(6)
C(7)-C(23)-H(23)	107.3	C(10)-P(1)-B(1)	114.6(3)
C(23)-C(24)-H(24)A	109.5	C(9)A-P(1)-B(1)	110.7(3)
C(23)-C(24)-H(24)B	109.5	C(9)B-P(1)-B(1)	111.7(3)
H(24)A-C(24)-H(24)B	109.5	C(16)B-P(1)-C(16)A	11.7(6)
C(23)-C(24)-H(24)C	109.5	C(10)-P(1)-C(16)A	106.2(3)
H(24)A-C(24)-H(24)C	109.5	C(9)A-P(1)-C(16)A	96.2(3)
H(24)B-C(24)-H(24)C	109.5	C(9)B-P(1)-C(16)A	122.0(4)
C(23)-C(25)-H(25)A	109.5	B(1)-P(1)-C(16)A	109.2(4)
C(23)-C(25)-H(25)B	109.5	O(1)-S(1)-O(2)	118.8(2)
H(25)A-C(25)-H(25)B	109.5	O(1)-S(1)-N(1)	106.20(17)
C(23)-C(25)-H(25)C	109.5	O(2)-S(1)-N(1)	107.78(19)
H(25)A-C(25)-H(25)C	109.5	O(1)-S(1)-C(1)	108.0(2)
H(25)B-C(25)-H(25)C	109.5	O(2)-S(1)-C(1)	107.80(18)
C(7)-N(1)-S(1)	123.7(3)	N(1)-S(1)-C(1)	107.83(17)
C(7)-N(1)-H(1)N	119(3)		

### 8.3.4 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C(1)	0.084(2)	0.0551(18)	0.0612(19)	-0.0023(15)	0.0190(16)	-0.0097(15)
C(2)	0.167(5)	0.055(2)	0.062(2)	-0.0061(18)	0.016(3)	-0.002(3)
C(3)	0.182(6)	0.070(3)	0.072(3)	-0.015(2)	0.015(3)	-0.019(3)
C(4)	0.102(3)	0.099(3)	0.070(3)	0.000(2)	0.008(2)	-0.035(3)
C(5)	0.066(2)	0.108(4)	0.085(3)	-0.003(2)	-0.0009(18)	-0.005(2)
C(6)	0.0678(19)	0.082(2)	0.084(3)	-0.009(2)	0.0093(18)	0.0064(18)
C(7)	0.091(2)	0.071(2)	0.064(2)	0.0190(18)	0.0242(17)	0.0304(19)
C(8)A	0.062(3)	0.056(4)	0.072(4)	-0.002(3)	0.014(3)	0.000(3)
C(9)A	0.041(2)	0.063(3)	0.053(3)	0.011(3)	0.004(2)	-0.006(3)
C(8)B	0.044(3)	0.073(4)	0.060(3)	0.023(3)	0.002(2)	-0.002(3)
C(9)B	0.076(5)	0.065(4)	0.072(5)	-0.008(4)	0.024(4)	0.005(4)
C(10)	0.0600(17)	0.103(3)	0.0528(18)	0.0093(19)	0.0113(14)	0.0212(19)
C(11)	0.092(3)	0.122(4)	0.072(2)	0.003(3)	0.027(2)	0.022(3)
C(12)	0.108(4)	0.118(5)	0.105(4)	-0.025(4)	0.021(3)	0.019(3)
C(13)	0.107(4)	0.115(5)	0.120(5)	-0.011(4)	0.004(3)	-0.004(3)
C(14)	0.089(3)	0.123(5)	0.098(4)	0.007(4)	0.021(3)	-0.019(3)
C(15)	0.070(2)	0.118(4)	0.063(2)	-0.002(2)	0.0122(17)	0.004(2)
C(16)A	0.038(5)	0.082(6)	0.071(9)	0.037(6)	-0.030(5)	-0.008(4)
C(17)A	0.087(9)	0.082(6)	0.132(11)	0.016(8)	-0.034(8)	0.020(5)
C(18)A	0.112(15)	0.114(14)	0.19(2)	0.032(15)	-0.063(16)	0.020(11)
C(19)A	0.119(12)	0.108(9)	0.134(14)	0.030(10)	-0.052(11)	-0.011(8)
C(20)A	0.133(15)	0.17(2)	0.122(16)	0.007(12)	-0.036(12)	-0.076(15)
C(21)A	0.106(9)	0.100(8)	0.067(8)	0.011(7)	-0.001(6)	-0.021(6)
C(16)B	0.033(5)	0.080(6)	0.059(7)	0.022(6)	-0.021(4)	-0.009(4)
C(17)B	0.053(6)	0.108(10)	0.139(14)	0.011(11)	0.000(8)	0.008(6)
C(18)B	0.053(7)	0.109(10)	0.163(16)	0.021(11)	-0.003(9)	0.027(5)



C(19)B	0.066(9)	0.17(3)	0.14(2)	0.003(18)	0.006(12)	-0.013(11)
C(20)B	0.072(8)	0.17(2)	0.114(16)	0.033(14)	-0.008(8)	0.013(12)
C(21)B	0.055(7)	0.19(2)	0.073(13)	-0.028(11)	-0.007(7)	-0.032(8)
C(22)	0.140(5)	0.157(6)	0.078(3)	-0.012(4)	0.003(3)	-0.048(5)
C(23)	0.085(3)	0.080(3)	0.120(4)	0.014(3)	0.014(2)	-0.008(2)
C(24)	0.094(4)	0.225(12)	0.171(8)	0.020(8)	0.011(4)	0.036(6)
C(25)	0.099(3)	0.165(7)	0.106(4)	0.035(4)	-0.022(3)	-0.022(4)
N(1)	0.0764(18)	0.0430(14)	0.0633(17)	0.0048(12)	0.0186(13)	0.0047(12)
O(1)	0.0919(18)	0.0768(18)	0.0764(17)	-0.0167(15)	0.0373(14)	-0.0065(15)
O(2)	0.142(3)	0.0536(14)	0.0623(15)	0.0065(12)	0.0155(16)	-0.0215(16)
B(1)	0.099(4)	0.114(5)	0.077(3)	0.004(3)	0.022(3)	0.042(3)
P(1)	0.0786(6)	0.0897(7)	0.0648(6)	0.0264(5)	0.0318(4)	0.0310(5)
S(1)	0.0933(6)	0.0480(4)	0.0547(4)	-0.0040(3)	0.0262(4)	-0.0117(4)

### 8.3.5 Torsionswinkel (deg)

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	3.1(8)	N(1)-C(7)-C(23)-C(25)	-53.9(7)
S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	176.2(5)	C(8)A-C(7)-C(23)-C(25)	165.3(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.1(10)	C(8)B-C(7)-C(23)-C(25)	-168.1(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-2.9(9)	N(1)-C(7)-C(23)-C(24)	-178.3(7)
C(2)-C(3)-C(4)-C(22)	-179.9(6)	C(8)A-C(7)-C(23)-C(24)	40.9(9)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	3.1(8)	C(8)B-C(7)-C(23)-C(24)	67.5(7)
C(22)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.8(5)	C(23)-C(7)-N(1)-S(1)	123.0(4)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-3.0(7)	C(8)A-C(7)-N(1)-S(1)	-87.2(5)
S(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-176.1(3)	C(8)B-C(7)-N(1)-S(1)	-130.9(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.1(7)	C(21)B-C(16)B-P(1)-C(10)	-123.4(16)
N(1)-C(7)-C(8)A-C(9)A	-34.8(9)	C(17)B-C(16)B-P(1)-C(10)	53.8(14)
C(23)-C(7)-C(8)A-C(9)A	106.4(8)	C(21)B-C(16)B-P(1)-C(9)A	118.4(16)
C(8)B-C(7)-C(8)A-C(9)A	63.9(8)	C(17)B-C(16)B-P(1)-C(9)A	-64.5(14)
C(7)-C(8)A-C(9)A-P(1)	-141.0(6)	C(21)B-C(16)B-P(1)-C(9)B	139.1(15)
N(1)-C(7)-C(8)B-C(9)B	32.7(13)	C(17)B-C(16)B-P(1)-C(9)B	-43.7(15)
C(23)-C(7)-C(8)B-C(9)B	147.4(11)	C(21)B-C(16)B-P(1)-B(1)	5.3(18)
C(8)A-C(7)-C(8)B-C(9)B	-63.6(11)	C(17)B-C(16)B-P(1)-B(1)	-177.6(12)
C(7)-C(8)B-C(9)B-P(1)	115.8(12)	C(21)B-C(16)B-P(1)-C(16)A	-14(3)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.5(7)	C(17)B-C(16)B-P(1)-C(16)A	163(4)
P(1)-C(10)-C(11)-C(12)	176.8(4)	C(11)-C(10)-P(1)-C(16)B	-71.9(6)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.1(9)	C(15)-C(10)-P(1)-C(16)B	105.4(6)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.9(10)	C(11)-C(10)-P(1)-C(9)A	23.0(4)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.2(10)	C(15)-C(10)-P(1)-C(9)A	-159.7(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	0.5(9)	C(11)-C(10)-P(1)-C(9)B	40.8(4)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	0.3(7)	C(15)-C(10)-P(1)-C(9)B	-141.8(4)
P(1)-C(10)-C(15)-C(14)	-177.1(4)	C(11)-C(10)-P(1)-B(1)	156.0(4)
C(21)A-C(16)A-C(17)A-C(18)A	4(2)	C(15)-C(10)-P(1)-B(1)	-26.7(4)
P(1)-C(16)A-C(17)A-C(18)A	-176.4(14)	C(11)-C(10)-P(1)-C(16)A	-83.4(5)
C(16)A-C(17)A-C(18)A-C(19)A	-3(3)	C(15)-C(10)-P(1)-C(16)A	93.9(5)
C(17)A-C(18)A-C(19)A-C(20)A	3(4)	C(8)A-C(9)A-P(1)-C(16)B	-143.0(9)
C(18)A-C(19)A-C(20)A-C(21)A	-2(4)	C(8)A-C(9)A-P(1)-C(10)	113.6(7)
C(19)A-C(20)A-C(21)A-C(16)A	3(3)	C(8)A-C(9)A-P(1)-C(9)B	76.9(7)
C(17)A-C(16)A-C(21)A-C(20)A	-4(2)	C(8)A-C(9)A-P(1)-B(1)	-21.1(8)
P(1)-C(16)A-C(21)A-C(20)A	176.4(16)	C(8)A-C(9)A-P(1)-C(16)A	-134.3(8)
C(21)B-C(16)B-C(17)B-C(18)B	3(2)	C(8)B-C(9)B-P(1)-C(16)B	-125.0(12)
P(1)-C(16)B-C(17)B-C(18)B	-174.7(14)	C(8)B-C(9)B-P(1)-C(10)	130.5(11)
C(16)B-C(17)B-C(18)B-C(19)B	-3(3)	C(8)B-C(9)B-P(1)-C(9)A	-81.4(12)
C(17)B-C(18)B-C(19)B-C(20)B	4(4)	C(8)B-C(9)B-P(1)-B(1)	12.9(13)
C(18)B-C(19)B-C(20)B-C(21)B	-4(4)	C(8)B-C(9)B-P(1)-C(16)A	-118.8(11)
C(17)B-C(16)B-C(21)B-C(20)B	-4(3)	C(21)A-C(16)A-P(1)-C(16)B	156(4)
P(1)-C(16)B-C(21)B-C(20)B	174(2)	C(17)A-C(16)A-P(1)-C(16)B	-24(3)
C(19)B-C(20)B-C(21)B-C(16)B	4(4)	C(21)A-C(16)A-P(1)-C(10)	-130.6(9)

C(17)A-C(16)A-P(1)-C(10)	49.7(10)	C(7)-N(1)-S(1)-C(1)	61.9(3)
C(21)A-C(16)A-P(1)-C(9)A	108.0(10)	C(6)-C(1)-S(1)-O(1)	-30.3(4)
C(17)A-C(16)A-P(1)-C(9)A	-71.8(10)	C(2)-C(1)-S(1)-O(1)	156.5(4)
C(21)A-C(16)A-P(1)-C(9)B	126.3(10)	C(6)-C(1)-S(1)-O(2)	-159.8(3)
C(17)A-C(16)A-P(1)-C(9)B	-53.5(11)	C(2)-C(1)-S(1)-O(2)	27.0(4)
C(21)A-C(16)A-P(1)-B(1)	-6.5(10)	C(6)-C(1)-S(1)-N(1)	84.1(3)
C(17)A-C(16)A-P(1)-B(1)	173.7(9)	C(2)-C(1)-S(1)-N(1)	-89.1(4)
C(7)-N(1)-S(1)-O(1)	177.5(3)		
C(7)-N(1)-S(1)-O(2)	-54.2(3)		

## 8.4 Strukturdaten von 164a

Summenformel	$\text{C}_{49}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$		
Molgewicht	858.69 g/mol		
Kristallgröße	0.20 x 0.08 x 0.04 mm <sup>3</sup> , Nadeln, farblos		
Raumgruppe	P 21 21 21 (orthorhombisch)		
Gitterkonstanten	a = 10.978(2) Å	$\alpha = 90.00^\circ$	
	b = 18.232(3) Å	$\beta = 90.00^\circ$	
	c = 24.486(6) Å	$\gamma = 90.00^\circ$	
	V = 4900.9(17) Å <sup>3</sup>		
		z = 4 F(000) = 1832	
Temperatur	299(2) K		
Dichte	1.164 g cm <sup>-3</sup>		

_diffn_ambient_temperature	299(2)
_diffn_radiation_wavelength	0.71073
_diffn_radiation_type	MoK $\alpha$
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type;	Oxford Diffraction Xcalibur (TM) Single Crystal X-ray Diffractometer with Sapphire CCD Detector.
_diffn_measurement_method	Rotation method data acquisition using omega and phi scans.;
_diffn_standards_decay_%	0
_diffn_reflns_number	16943
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.2457
_diffn_reflns_av_sigma/netI	0.6417
_diffn_reflns_limit_h_min	-12
_diffn_reflns_limit_h_max	10
_diffn_reflns_limit_k_min	-20
_diffn_reflns_limit_k_max	20
_diffn_reflns_limit_l_min	-27
_diffn_reflns_limit_l_max	27
_diffn_reflns_theta_min	2.17
_diffn_reflns_theta_max	23.25
_reflns_number_total	6948
_reflns_number_gt	1459
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on  $F^2$ , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\text{sigma}(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	

'calc w=1/[s^2^(Fo^2^)+(0.0000P)^2^+0.0000P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'

_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	geom
_refine_ls_hydrogen_treatment	constr
_refine_ls_extinction_method	none
_refine_ls_abs_structure_details	
'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881, 3006 Friedel pairs'	
_refine_ls_abs_structure_Flack	0.07(11)
_refine_ls_number_reflns	6948
_refine_ls_number_parameters	538
_refine_ls_number_restraints	54
_refine_ls_R_factor_all	0.3734
_refine_ls_R_factor_gt	0.0648
_refine_ls_wR_factor_ref	0.0634
_refine_ls_wR_factor_gt	0.0324
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	0.821
_refine_ls_restrained_S_all	0.822
_refine_ls_shift/su_max	0.001
_refine_ls_shift/su_mean	0.000

#### 8.4.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	U <sub>äq</sub>
S(1)	0.5976(4)	-0.0260(2)	0.12907(19)	0.0856(15)
S(2)	0.5965(4)	0.0503(2)	0.24138(18)	0.0755(13)
P(1)	0.2663(3)	-0.0032(3)	0.01666(19)	0.0841(13)
P(2)	0.8527(3)	0.2681(2)	0.23826(18)	0.0798(14)
O(1)	0.6665(7)	-0.0810(5)	0.1588(4)	0.091(3)
O(2)	0.6003(6)	-0.0186(4)	0.2696(3)	0.084(3)
N(1)	0.4886(11)	-0.0442(6)	0.0979(5)	0.099(5)
N(2)	0.7094(8)	0.0940(5)	0.2273(5)	0.070(4)
C(1)	0.6987(14)	0.0311(9)	0.0941(7)	0.077(5)
C(2)	0.6578(14)	0.0779(10)	0.0532(8)	0.098(7)
H(2)	0.5764	0.0772	0.0426	0.118
C(3)	0.7379(19)	0.1248(9)	0.0286(7)	0.103(6)
H(3)	0.7092	0.1545	0.0005	0.123
C(4)	0.857(2)	0.1305(10)	0.0429(9)	0.102(7)
C(5)	0.8966(16)	0.0832(11)	0.0842(7)	0.093(6)
H(5)	0.9779	0.0851	0.0947	0.112
C(6)	0.8219(16)	0.0347(8)	0.1097(6)	0.091(6)
H(6)	0.8518	0.0042	0.1371	0.109
C(7)	0.9442(12)	0.1858(7)	0.0175(6)	0.145(7)
H(7)A	0.9425	0.2304	0.0383	0.217
H(7)B	0.9198	0.1957	-0.0194	0.217
H(7)C	1.0253	0.1661	0.0177	0.217
C(8)	0.4835(12)	-0.0841(7)	0.0440(7)	0.076(5)
H(8)	0.5248	-0.0542	0.0163	0.092
C(9)	0.3463(11)	-0.0902(6)	0.0285(5)	0.081(5)
H(9)A	0.3046	-0.1163	0.0576	0.097
H(9)B	0.3397	-0.1198	-0.0042	0.097
C(10)	0.1105(14)	-0.0335(10)	-0.0023(7)	0.090(5)
C(11)	0.0628(14)	0.0012(8)	-0.0462(7)	0.105(6)
H(11)	0.1060	0.0374	-0.0648	0.126
C(12)	-0.058(2)	-0.0201(11)	-0.0631(9)	0.172(11)
H(12)	-0.0943	-0.0005	-0.0941	0.206

C(13)	-0.1138(18)	-0.0692(12)	-0.0320(9)	0.134(9)
H(13)	-0.1919	-0.0822	-0.0431	0.161
C(14)	-0.0725(15)	-0.1032(11)	0.0140(9)	0.140(10)
H(14)	-0.1183	-0.1370	0.0336	0.167
C(15)	0.0455(15)	-0.0822(8)	0.0286(7)	0.096(6)
H(15)	0.0805	-0.1017	0.0600	0.115
C(16)	0.2486(13)	0.0442(10)	0.0822(8)	0.084(6)
C(17)	0.2177(12)	0.0077(8)	0.1277(9)	0.078(5)
H(17)	0.2092	-0.0430	0.1270	0.094
C(18)	0.1978(11)	0.0474(13)	0.1774(7)	0.107(7)
H(18)	0.1726	0.0243	0.2094	0.128
C(19)	0.2182(16)	0.1204(12)	0.1750(8)	0.122(8)
H(19)	0.2135	0.1468	0.2074	0.146
C(20)	0.2445(16)	0.1574(10)	0.1293(10)	0.123(7)
H(20)	0.2517	0.2082	0.1307	0.148
C(21)	0.2616(12)	0.1209(12)	0.0792(7)	0.092(5)
H(21)	0.2800	0.1454	0.0469	0.110
C(22)	0.5414(13)	-0.1598(9)	0.0448(7)	0.093(6)
H(22)	0.6240	-0.1534	0.0592	0.112
C(23)	0.4758(12)	-0.2137(7)	0.0838(5)	0.116(6)
H(23)A	0.3950	-0.2230	0.0706	0.173
H(23)B	0.4714	-0.1926	0.1197	0.173
H(23)C	0.5204	-0.2590	0.0854	0.173
C(24)	0.5553(12)	-0.1922(7)	-0.0124(6)	0.136(7)
H(24)A	0.5934	-0.1568	-0.0359	0.203
H(24)B	0.4764	-0.2045	-0.0266	0.203
H(24)C	0.6047	-0.2356	-0.0106	0.203
C(25)	0.5214(9)	0.0349(7)	0.1785(5)	0.087(5)
H(25)A	0.5088	0.0821	0.1611	0.105
H(25)B	0.4416	0.0146	0.1863	0.105
C(26)	0.4792(12)	0.1016(9)	0.2766(7)	0.085(6)
C(27)	0.4784(10)	0.1777(9)	0.2661(6)	0.067(5)
H(27)	0.5328	0.1989	0.2417	0.080
C(28)	0.3926(14)	0.2192(8)	0.2939(6)	0.086(5)
H(28)	0.3902	0.2695	0.2879	0.103
C(29)	0.3091(15)	0.1879(9)	0.3308(7)	0.080(6)
C(30)	0.3116(12)	0.1136(10)	0.3367(6)	0.088(6)
H(30)	0.2528	0.0919	0.3587	0.106
C(31)	0.3960(14)	0.0685(8)	0.3118(7)	0.090(6)
H(31)	0.3974	0.0183	0.3183	0.108
C(32)	0.2193(9)	0.2352(7)	0.3624(5)	0.106(6)
H(32)A	0.1376	0.2203	0.3539	0.160
H(32)B	0.2302	0.2857	0.3525	0.160
H(32)C	0.2334	0.2295	0.4009	0.160
C(33)	0.7942(10)	0.1206(7)	0.2687(6)	0.073(5)
H(33)	0.7477	0.1506	0.2945	0.088
C(34)	0.8839(9)	0.1696(6)	0.2412(5)	0.076(5)
H(34)A	0.8936	0.1524	0.2039	0.091
H(34)B	0.9617	0.1631	0.2593	0.091
C(35)	0.9820(16)	0.3071(9)	0.1995(8)	0.093(6)
C(36)	1.0894(16)	0.3175(7)	0.2298(7)	0.099(6)
H(36)	1.0918	0.3054	0.2667	0.119
C(37)	1.1915(13)	0.3459(9)	0.2043(7)	0.112(7)
H(37)	1.2645	0.3510	0.2232	0.134
C(38)	1.1828(16)	0.3666(9)	0.1498(8)	0.099(6)
H(38)	1.2498	0.3872	0.1322	0.119
C(39)	1.0741(15)	0.3567(8)	0.1212(6)	0.105(6)
H(39)	1.0699	0.3685	0.0843	0.126

C(40)	0.9726(13)	0.3294(8)	0.1476(8)	0.098(7)
H(40)	0.8984	0.3265	0.1294	0.117
C(41)	0.7209(13)	0.2834(8)	0.1956(7)	0.079(6)
C(42)	0.6997(13)	0.2369(8)	0.1506(8)	0.091(6)
H(42)	0.7526	0.1987	0.1422	0.109
C(43)	0.5982(15)	0.2503(8)	0.1196(7)	0.111(6)
H(43)	0.5836	0.2209	0.0892	0.133
C(44)	0.5139(13)	0.3076(10)	0.1322(8)	0.107(7)
H(44)	0.4476	0.3177	0.1097	0.128
C(45)	0.5355(17)	0.3469(9)	0.1788(8)	0.115(7)
H(45)	0.4775	0.3807	0.1903	0.138
C(46)	0.6421(13)	0.3381(8)	0.2099(6)	0.099(6)
H(46)	0.6585	0.3687	0.2394	0.119
C(47)	0.8580(13)	0.0595(7)	0.3018(6)	0.076(5)
H(47)	0.7933	0.0271	0.3152	0.091
C(48)	0.9382(10)	0.0136(7)	0.2670(6)	0.136(7)
H(48)A	0.9941	0.0445	0.2475	0.204
H(48)B	0.8894	-0.0134	0.2413	0.204
H(48)C	0.9829	-0.0201	0.2895	0.204
C(49)	0.9197(12)	0.0924(7)	0.3529(6)	0.155(8)
H(49)A	0.9084	0.1447	0.3531	0.233
H(49)B	1.0052	0.0814	0.3522	0.233
H(49)C	0.8838	0.0717	0.3851	0.233
B(1)	0.3434(14)	0.0548(8)	-0.0384(6)	0.128(8)
H(1)A	0.3339	0.0306	-0.0730	0.153
H(1)B	0.4286	0.0603	-0.0305	0.153
H(1)C	0.3057	0.1023	-0.0399	0.153
B(2)	0.8376(12)	0.3073(8)	0.3100(6)	0.133(8)
H(2)A	0.9019	0.2879	0.3323	0.160
H(2)B	0.7603	0.2932	0.3250	0.160
H(2)C	0.8433	0.3598	0.3090	0.160

## 8.4.2 Bindungslängen (Å)

S(1)-O(1)	1.452(8)	C(4)-C(5)	1.398(19)
S(1)-N(1)	1.458(12)	C(4)-C(7)	1.523(18)
S(1)-C(1)	1.745(16)	C(5)-C(6)	1.359(16)
S(1)-C(25)	1.844(12)	C(5)-H(5)	0.9300
S(2)-O(2)	1.435(7)	C(6)-H(6)	0.9300
S(2)-N(2)	1.514(9)	C(7)-H(7)A	0.9600
S(2)-C(25)	1.769(11)	C(7)-H(7)B	0.9600
S(2)-C(26)	1.810(13)	C(7)-H(7)C	0.9600
P(1)-C(16)	1.833(17)	C(8)-C(22)	1.521(16)
P(1)-C(9)	1.837(12)	C(8)-C(9)	1.557(14)
P(1)-C(10)	1.857(16)	C(8)-H(8)	0.9800
P(1)-B(1)	1.911(14)	C(9)-H(9)A	0.9700
P(2)-C(41)	1.806(16)	C(9)-H(9)B	0.9700
P(2)-C(34)	1.829(10)	C(10)-C(11)	1.355(15)
P(2)-C(35)	1.849(16)	C(10)-C(15)	1.367(16)
P(2)-B(2)	1.902(12)	C(11)-C(12)	1.44(2)
N(1)-C(8)	1.507(15)	C(11)-H(11)	0.9300
N(2)-C(33)	1.459(12)	C(12)-C(13)	1.33(2)
C(1)-C(2)	1.391(16)	C(12)-H(12)	0.9300
C(1)-C(6)	1.407(14)	C(13)-C(14)	1.36(2)
C(2)-C(3)	1.367(17)	C(13)-H(13)	0.9300
C(2)-H(2)	0.9300	C(14)-C(15)	1.398(17)
C(3)-C(4)	1.358(19)	C(14)-H(14)	0.9300
C(3)-H(3)	0.9300	C(15)-H(15)	0.9300

C(16)-C(17)	1.342(16)	C(34)-H(34)A	0.9700
C(16)-C(21)	1.408(17)	C(34)-H(34)B	0.9700
C(17)-C(18)	1.432(16)	C(35)-C(40)	1.340(19)
C(17)-H(17)	0.9300	C(35)-C(36)	1.405(17)
C(18)-C(19)	1.35(2)	C(36)-C(37)	1.384(16)
C(18)-H(18)	0.9300	C(36)-H(36)	0.9300
C(19)-C(20)	1.34(2)	C(37)-C(38)	1.391(19)
C(19)-H(19)	0.9300	C(37)-H(37)	0.9300
C(20)-C(21)	1.408(18)	C(38)-C(39)	1.395(17)
C(20)-H(20)	0.9300	C(38)-H(38)	0.9300
C(21)-H(21)	0.9300	C(39)-C(40)	1.380(15)
C(22)-C(24)	1.527(16)	C(39)-H(39)	0.9300
C(22)-C(23)	1.548(16)	C(40)-H(40)	0.9300
C(22)-H(22)	0.9800	C(41)-C(46)	1.367(14)
C(23)-H(23)A	0.9600	C(41)-C(42)	1.409(17)
C(23)-H(23)B	0.9600	C(42)-C(43)	1.370(16)
C(23)-H(23)C	0.9600	C(42)-H(42)	0.9300
C(24)-H(24)A	0.9600	C(43)-C(44)	1.429(16)
C(24)-H(24)B	0.9600	C(43)-H(43)	0.9300
C(24)-H(24)C	0.9600	C(44)-C(45)	1.369(19)
C(25)-H(25)A	0.9700	C(44)-H(44)	0.9300
C(25)-H(25)B	0.9700	C(45)-C(46)	1.405(18)
C(26)-C(31)	1.393(16)	C(45)-H(45)	0.9300
C(26)-C(27)	1.410(14)	C(46)-H(46)	0.9300
C(27)-C(28)	1.386(14)	C(47)-C(48)	1.485(14)
C(27)-H(27)	0.9300	C(47)-C(49)	1.543(15)
C(28)-C(29)	1.408(17)	C(47)-H(47)	0.9800
C(28)-H(28)	0.9300	C(48)-H(48)A	0.9600
C(29)-C(30)	1.362(16)	C(48)-H(48)B	0.9600
C(29)-C(32)	1.523(16)	C(48)-H(48)C	0.9600
C(30)-C(31)	1.379(16)	C(49)-H(49)A	0.9600
C(30)-H(30)	0.9300	C(49)-H(49)B	0.9600
C(31)-H(31)	0.9300	C(49)-H(49)C	0.9600
C(32)-H(32)A	0.9600	B(1)-H(1)A	0.9599
C(32)-H(32)B	0.9600	B(1)-H(1)B	0.9600
C(32)-H(32)C	0.9600	B(1)-H(1)C	0.9601
C(33)-C(34)	1.491(13)	B(2)-H(2)A	0.9599
C(33)-C(47)	1.545(14)	B(2)-H(2)B	0.9599
C(33)-H(33)	0.9800	B(2)-H(2)C	0.9599

### 8.4.3 Bindungswinkel (deg)

O(1)-S(1)-N(1)	122.3(7)	C(10)-P(1)-B(1)	113.4(8)
O(1)-S(1)-N(1)	109.0(7)	C(41)-P(2)-C(34)	108.9(6)
N(1)-S(1)-C(1)	113.6(8)	C(41)-P(2)-C(35)	105.0(8)
O(1)-S(1)-C(25)	108.8(6)	C(34)-P(2)-C(35)	104.7(6)
N(1)-S(1)-C(25)	96.2(6)	C(41)-P(2)-B(2)	114.0(7)
C(1)-S(1)-C(25)	104.5(6)	C(34)-P(2)-B(2)	110.4(7)
O(2)-S(2)-N(2)	123.2(6)	C(35)-P(2)-B(2)	113.3(7)
O(2)-S(2)-C(25)	107.1(6)	S(1)-N(1)-C(8)	126.7(10)
N(2)-S(2)-C(25)	105.4(7)	C(33)-N(2)-S(2)	122.6(9)
O(2)-S(2)-C(26)	104.1(7)	C(2)-C(1)-C(6)	118.5(16)
N(2)-S(2)-C(26)	114.8(7)	C(2)-C(1)-S(1)	120.9(14)
C(25)-S(2)-C(26)	99.5(6)	C(6)-C(1)-S(1)	120.4(17)
C(16)-P(1)-C(9)	108.6(7)	C(3)-C(2)-C(1)	119.6(16)
C(16)-P(1)-C(10)	105.1(7)	C(3)-C(2)-H(2)	120.2
C(9)-P(1)-C(10)	102.9(7)	C(1)-C(2)-H(2)	120.2
C(16)-P(1)-B(1)	113.8(8)	C(4)-C(3)-C(2)	123.6(19)
C(9)-P(1)-B(1)	112.2(6)	C(4)-C(3)-H(3)	118.2

C(2)-C(3)-H(3)	118.2	C(21)-C(20)-H(20)	119.4
C(3)-C(4)-C(5)	116(2)	C(20)-C(21)-C(16)	114.2(17)
C(3)-C(4)-C(7)	123(2)	C(20)-C(21)-H(21)	122.9
C(5)-C(4)-C(7)	121(2)	C(16)-C(21)-H(21)	122.9
C(6)-C(5)-C(4)	123.2(19)	C(8)-C(22)-C(24)	112.4(15)
C(6)-C(5)-H(5)	118.4	C(8)-C(22)-C(23)	112.9(13)
C(4)-C(5)-H(5)	118.4	C(24)-C(22)-C(23)	111.6(14)
C(5)-C(6)-C(1)	119.1(17)	C(8)-C(22)-H(22)	106.5
C(5)-C(6)-H(6)	120.5	C(24)-C(22)-H(22)	106.5
C(1)-C(6)-H(6)	120.5	C(23)-C(22)-H(22)	106.5
C(4)-C(7)-H(7)A	109.5	C(22)-C(23)-H(23)A	109.5
C(4)-C(7)-H(7)B	109.5	C(22)-C(23)-H(23)B	109.5
H(7)A-C(7)-H(7)B	109.5	H(23)A-C(23)-H(23)B	109.5
C(4)-C(7)-H(7)C	109.5	C(22)-C(23)-H(23)C	109.5
H(7)A-C(7)-H(7)C	109.5	H(23)A-C(23)-H(23)C	109.5
H(7)B-C(7)-H(7)C	109.5	H(23)B-C(23)-H(23)C	109.5
N(1)-C(8)-C(22)	114.3(13)	C(22)-C(24)-H(24)A	109.5
N(1)-C(8)-C(9)	106.5(12)	C(22)-C(24)-H(24)B	109.5
C(22)-C(8)-C(9)	110.0(12)	H(24)A-C(24)-H(24)B	109.5
N(1)-C(8)-H(8)	108.7	C(22)-C(24)-H(24)C	109.5
C(22)-C(8)-H(8)	108.7	H(24)A-C(24)-H(24)C	109.5
C(9)-C(8)-H(8)	108.7	H(24)B-C(24)-H(24)C	109.5
C(8)-C(9)-P(1)	116.0(9)	S(2)-C(25)-S(1)	117.1(6)
C(8)-C(9)-H(9)A	108.3	S(2)-C(25)-H(25)A	108.0
P(1)-C(9)-H(9)A	108.3	S(1)-C(25)-H(25)A	108.0
C(8)-C(9)-H(9)B	108.3	S(2)-C(25)-H(25)B	108.0
P(1)-C(9)-H(9)B	108.3	S(1)-C(25)-H(25)B	108.0
H(9)A-C(9)-H(9)B	107.4	H(25)A-C(25)-H(25)B	107.3
C(11)-C(10)-C(15)	122.8(16)	C(31)-C(26)-C(27)	122.3(14)
C(11)-C(10)-P(1)	114.6(15)	C(31)-C(26)-S(2)	122.5(15)
C(15)-C(10)-P(1)	122.4(13)	C(27)-C(26)-S(2)	115.2(14)
C(10)-C(11)-C(12)	117.2(17)	C(28)-C(27)-C(26)	116.8(14)
C(10)-C(11)-H(11)	121.4	C(28)-C(27)-H(27)	121.6
C(12)-C(11)-H(11)	121.4	C(26)-C(27)-H(27)	121.6
C(13)-C(12)-C(11)	116(2)	C(27)-C(28)-C(29)	122.4(15)
C(13)-C(12)-H(12)	121.8	C(27)-C(28)-H(28)	118.8
C(11)-C(12)-H(12)	121.8	C(29)-C(28)-H(28)	118.8
C(12)-C(13)-C(14)	129(2)	C(30)-C(29)-C(28)	117.3(16)
C(12)-C(13)-H(13)	115.6	C(30)-C(29)-C(32)	121.5(18)
C(14)-C(13)-H(13)	115.6	C(28)-C(29)-C(32)	121.2(16)
C(13)-C(14)-C(15)	113(2)	C(29)-C(30)-C(31)	124.0(16)
C(13)-C(14)-H(14)	123.3	C(29)-C(30)-H(30)	118.0
C(15)-C(14)-H(14)	123.3	C(31)-C(30)-H(30)	118.0
C(10)-C(15)-C(14)	121.3(19)	C(30)-C(31)-C(26)	117.1(14)
C(10)-C(15)-H(15)	119.4	C(30)-C(31)-H(31)	121.5
C(14)-C(15)-H(15)	119.4	C(26)-C(31)-H(31)	121.5
C(17)-C(16)-C(21)	124.1(18)	C(29)-C(32)-H(32)A	109.5
C(17)-C(16)-P(1)	121.4(16)	C(29)-C(32)-H(32)B	109.5
C(21)-C(16)-P(1)	114.4(18)	H(32)A-C(32)-H(32)B	109.5
C(16)-C(17)-C(18)	119.7(17)	C(29)-C(32)-H(32)C	109.5
C(16)-C(17)-H(17)	120.2	H(32)A-C(32)-H(32)C	109.5
C(18)-C(17)-H(17)	120.2	H(32)B-C(32)-H(32)C	109.5
C(19)-C(18)-C(17)	115.7(18)	N(2)-C(33)-C(34)	107.8(12)
C(19)-C(18)-H(18)	122.1	N(2)-C(33)-C(47)	114.5(11)
C(17)-C(18)-H(18)	122.1	C(34)-C(33)-C(47)	111.8(10)
C(20)-C(19)-C(18)	125(2)	N(2)-C(33)-H(33)	107.5
C(20)-C(19)-H(19)	117.6	C(34)-C(33)-H(33)	107.5
C(18)-C(19)-H(19)	117.6	C(47)-C(33)-H(33)	107.5
C(19)-C(20)-C(21)	121.3(18)	C(33)-C(34)-P(2)	118.9(8)
C(19)-C(20)-H(20)	119.4	C(33)-C(34)-H(34)A	107.6

P(2)-C(34)-H(34)A	107.6	C(44)-C(45)-H(45)	118.8
C(33)-C(34)-H(34)B	107.6	C(46)-C(45)-H(45)	118.8
P(2)-C(34)-H(34)B	107.6	C(41)-C(46)-C(45)	118.2(17)
H(34)A-C(34)-H(34)B	107.0	C(41)-C(46)-H(46)	120.9
C(40)-C(35)-C(36)	121.6(17)	C(45)-C(46)-H(46)	120.9
C(40)-C(35)-P(2)	123.0(16)	C(48)-C(47)-C(49)	115.1(12)
C(36)-C(35)-P(2)	115.2(16)	C(48)-C(47)-C(33)	111.9(12)
C(37)-C(36)-C(35)	119.5(17)	C(49)-C(47)-C(33)	110.1(12)
C(37)-C(36)-H(36)	120.3	C(48)-C(47)-H(47)	106.4
C(35)-C(36)-H(36)	120.3	C(49)-C(47)-H(47)	106.4
C(36)-C(37)-C(38)	118.6(16)	C(33)-C(47)-H(47)	106.4
C(36)-C(37)-H(37)	120.7	C(47)-C(48)-H(48)A	109.5
C(38)-C(37)-H(37)	120.7	C(47)-C(48)-H(48)B	109.5
C(37)-C(38)-C(39)	120.3(17)	H(48)A-C(48)-H(48)B	109.5
C(37)-C(38)-H(38)	119.9	C(47)-C(48)-H(48)C	109.5
C(39)-C(38)-H(38)	119.9	H(48)A-C(48)-H(48)C	109.5
C(40)-C(39)-C(38)	120.2(16)	H(48)B-C(48)-H(48)C	109.5
C(40)-C(39)-H(39)	119.9	C(47)-C(49)-H(49)A	109.5
C(38)-C(39)-H(39)	119.9	C(47)-C(49)-H(49)B	109.5
C(35)-C(40)-C(39)	119.4(17)	H(49)A-C(49)-H(49)B	109.5
C(35)-C(40)-H(40)	120.3	C(47)-C(49)-H(49)C	109.5
C(39)-C(40)-H(40)	120.3	H(49)A-C(49)-H(49)C	109.5
C(46)-C(41)-C(42)	122.3(17)	H(49)B-C(49)-H(49)C	109.5
C(46)-C(41)-P(2)	118.1(16)	P(1)-B(1)-H(1)A	108.6
C(42)-C(41)-P(2)	119.5(13)	P(1)-B(1)-H(1)B	110.3
C(43)-C(42)-C(41)	117.4(16)	H(1)A-B(1)-H(1)B	109.5
C(43)-C(42)-H(42)	121.3	P(1)-B(1)-H(1)C	109.5
C(41)-C(42)-H(42)	121.3	H(1)A-B(1)-H(1)C	109.5
C(42)-C(43)-C(44)	122.5(17)	H(1)B-B(1)-H(1)C	109.5
C(42)-C(43)-H(43)	118.8	P(2)-B(2)-H(2)A	108.9
C(44)-C(43)-H(43)	118.8	P(2)-B(2)-H(2)B	109.3
C(45)-C(44)-C(43)	116.8(17)	H(2)A-B(2)-H(2)B	109.5
C(45)-C(44)-H(44)	121.6	P(2)-B(2)-H(2)C	110.2
C(43)-C(44)-H(44)	121.6	H(2)A-B(2)-H(2)C	109.5
C(44)-C(45)-C(46)	122.4(18)	H(2)B-B(2)-H(2)C	109.5

#### 8.4.4 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
S(1)	0.058(3)	0.083(4)	0.116(4)	-0.017(3)	-0.001(3)	-0.004(3)
S(2)	0.061(3)	0.068(3)	0.098(4)	0.002(3)	0.001(3)	0.007(3)
P(1)	0.072(3)	0.090(3)	0.090(4)	0.006(3)	-0.011(3)	-0.007(3)
P(2)	0.067(3)	0.068(3)	0.105(4)	0.000(3)	0.011(3)	-0.008(2)
O(1)	0.084(7)	0.064(7)	0.126(9)	-0.011(6)	-0.013(7)	-0.004(6)
O(2)	0.052(5)	0.069(7)	0.131(9)	0.013(7)	0.000(6)	0.013(6)
N(1)	0.079(10)	0.094(11)	0.125(14)	-0.051(10)	0.041(10)	-0.007(9)
N(2)	0.036(6)	0.047(7)	0.128(12)	0.005(8)	0.017(8)	-0.009(6)
C(1)	0.032(10)	0.082(14)	0.117(16)	-0.039(12)	-0.007(11)	-0.002(10)
C(2)	0.045(11)	0.100(16)	0.15(2)	0.029(13)	-0.009(12)	0.015(11)
C(3)	0.102(15)	0.103(15)	0.103(17)	-0.010(12)	0.011(16)	-0.024(14)
C(4)	0.106(19)	0.093(17)	0.11(2)	-0.004(14)	0.048(17)	-0.016(15)
C(5)	0.077(14)	0.114(18)	0.089(17)	-0.028(13)	0.028(14)	-0.013(15)
C(6)	0.080(14)	0.064(13)	0.129(17)	-0.016(11)	0.033(13)	-0.018(11)
C(7)	0.139(16)	0.104(16)	0.19(2)	-0.016(15)	0.027(15)	0.014(13)
C(8)	0.047(11)	0.052(11)	0.130(18)	0.024(11)	-0.006(11)	0.006(9)
C(9)	0.070(10)	0.090(12)	0.082(13)	-0.021(10)	-0.017(10)	0.004(9)
C(10)	0.094(14)	0.105(15)	0.072(14)	0.018(11)	-0.022(12)	0.032(12)
C(11)	0.096(9)	0.118(10)	0.102(10)	-0.012(8)	-0.015(8)	-0.008(8)
C(12)	0.155(14)	0.178(14)	0.184(14)	-0.003(9)	-0.002(9)	0.013(9)
C(13)	0.098(18)	0.15(2)	0.16(3)	-0.038(19)	-0.052(17)	0.017(15)



C(14)	0.050(14)	0.15(2)	0.22(3)	-0.06(2)	-0.035(15)	-0.035(13)
C(15)	0.103(16)	0.056(12)	0.13(2)	-0.005(12)	-0.021(14)	0.005(10)
C(16)	0.044(10)	0.077(16)	0.13(2)	0.015(15)	-0.017(12)	-0.017(11)
C(17)	0.059(10)	0.072(13)	0.104(16)	-0.011(15)	0.017(12)	-0.014(10)
C(18)	0.024(8)	0.22(3)	0.080(15)	-0.009(17)	0.005(10)	-0.007(13)
C(19)	0.098(10)	0.133(11)	0.135(12)	-0.014(9)	0.006(8)	0.011(9)
C(20)	0.116(10)	0.118(10)	0.135(11)	-0.016(9)	-0.007(9)	0.001(8)
C(21)	0.068(11)	0.111(16)	0.097(17)	0.025(15)	-0.013(11)	-0.013(12)
C(22)	0.076(13)	0.100(16)	0.103(17)	-0.013(13)	-0.013(12)	0.026(11)
C(23)	0.140(15)	0.106(16)	0.102(16)	0.004(12)	0.014(12)	0.047(12)
C(24)	0.119(15)	0.167(18)	0.122(17)	-0.056(15)	0.010(13)	0.014(12)
C(25)	0.055(8)	0.102(13)	0.105(14)	-0.007(11)	-0.014(10)	0.014(9)
C(26)	0.061(11)	0.053(11)	0.140(18)	-0.034(12)	-0.013(11)	0.011(10)
C(27)	0.054(10)	0.090(13)	0.057(12)	-0.020(11)	0.023(9)	0.013(10)
C(28)	0.100(13)	0.087(14)	0.070(14)	0.009(11)	0.008(11)	-0.030(13)
C(29)	0.121(17)	0.037(10)	0.083(15)	-0.011(11)	-0.013(12)	0.021(12)
C(30)	0.047(10)	0.115(18)	0.103(16)	-0.016(14)	0.019(10)	0.010(12)
C(31)	0.067(11)	0.074(13)	0.128(16)	0.035(12)	0.022(11)	-0.036(11)
C(32)	0.077(11)	0.108(14)	0.134(15)	-0.019(12)	0.010(11)	0.008(10)
C(33)	0.024(8)	0.065(11)	0.130(16)	0.003(12)	-0.009(10)	-0.008(8)
C(34)	0.031(8)	0.090(11)	0.106(13)	-0.022(10)	-0.020(9)	-0.011(8)
C(35)	0.083(9)	0.081(9)	0.114(10)	-0.016(8)	0.007(9)	0.009(8)
C(36)	0.089(12)	0.071(11)	0.138(17)	0.029(11)	-0.031(15)	-0.014(11)
C(37)	0.042(11)	0.152(18)	0.14(2)	0.014(15)	0.010(13)	-0.015(11)
C(38)	0.086(10)	0.097(10)	0.115(10)	0.001(8)	0.016(9)	0.006(8)
C(39)	0.084(13)	0.128(15)	0.102(16)	0.017(12)	0.025(14)	0.025(13)
C(40)	0.051(11)	0.141(18)	0.102(17)	-0.009(13)	0.034(12)	-0.027(11)
C(41)	0.060(12)	0.049(11)	0.128(17)	0.013(11)	0.068(13)	0.012(10)
C(42)	0.065(12)	0.067(13)	0.141(19)	0.017(12)	-0.018(12)	0.015(11)
C(43)	0.073(11)	0.101(15)	0.159(19)	-0.010(13)	0.001(13)	0.038(12)
C(44)	0.048(11)	0.130(17)	0.14(2)	0.044(15)	-0.010(12)	0.019(11)
C(45)	0.110(10)	0.106(10)	0.130(11)	0.000(8)	-0.011(9)	-0.004(8)
C(46)	0.056(10)	0.090(13)	0.15(2)	-0.017(12)	0.000(13)	-0.008(10)
C(47)	0.078(8)	0.076(8)	0.073(9)	0.024(7)	-0.003(7)	-0.015(7)
C(48)	0.110(12)	0.130(15)	0.168(18)	0.042(13)	0.057(13)	0.061(11)
C(49)	0.119(14)	0.20(2)	0.152(17)	0.055(15)	-0.102(14)	-0.072(14)
B(1)	0.114(11)	0.147(11)	0.122(11)	0.016(9)	-0.018(9)	0.008(9)
B(2)	0.087(14)	0.18(2)	0.13(2)	-0.075(17)	-0.042(14)	0.006(14)

### 8.4.5 Torsionswinkel (deg)

O(1)-S(1)-N(1)-C(8)	-73.4(15)	C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	-176.5(17)
C(1)-S(1)-N(1)-C(8)	60.9(15)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1(3)
C(25)-S(1)-N(1)-C(8)	169.7(12)	C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	177.5(14)
O(2)-S(2)-N(2)-C(33)	-59.5(11)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0(2)
C(25)-S(2)-N(2)-C(33)	177.4(9)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	0(2)
C(26)-S(2)-N(2)-C(33)	69.0(11)	S(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-175.6(12)
O(1)-S(1)-C(1)-C(2)	165.7(13)	S(1)-N(1)-C(8)-C(22)	57.7(18)
N(1)-S(1)-C(1)-C(2)	25.5(16)	S(1)-N(1)-C(8)-C(9)	179.3(9)
C(25)-S(1)-C(1)-C(2)	-78.1(14)	N(1)-C(8)-C(9)-P(1)	63.5(14)
O(1)-S(1)-C(1)-C(6)	-19.1(14)	C(22)-C(8)-C(9)-P(1)	-172.2(10)
N(1)-S(1)-C(1)-C(6)	-159.3(11)	C(16)-P(1)-C(9)-C(8)	-70.5(13)
C(25)-S(1)-C(1)-C(6)	97.1(12)	C(10)-P(1)-C(9)-C(8)	178.4(11)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	1(2)	B(1)-P(1)-C(9)-C(8)	56.2(13)
S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	176.5(12)	C(16)-P(1)-C(10)-C(11)	111.8(13)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-2(3)	C(9)-P(1)-C(10)-C(11)	-134.6(12)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	2(3)	B(1)-P(1)-C(10)-C(11)	-13.1(14)

C(16)-P(1)-C(10)-C(15)	-62.7(17)	C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	5(3)
C(9)-P(1)-C(10)-C(15)	50.9(16)	C(32)-C(29)-C(30)-C(31)	-175.6(13)
B(1)-P(1)-C(10)-C(15)	172.3(14)	C(29)-C(30)-C(31)-C(26)	-3(2)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-6(3)	C(27)-C(26)-C(31)-C(30)	0(2)
P(1)-C(10)-C(11)-C(12)	179.7(13)	S(2)-C(26)-C(31)-C(30)	179.4(11)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	4(3)	S(2)-N(2)-C(33)-C(34)	-172.2(8)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1(4)	S(2)-N(2)-C(33)-C(47)	62.6(13)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0(4)	N(2)-C(33)-C(34)-P(2)	92.1(11)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	5(3)	C(47)-C(33)-C(34)-P(2)	-141.1(10)
P(1)-C(10)-C(15)-C(14)	178.9(12)	C(41)-P(2)-C(34)-C(33)	-66.4(12)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	-2(3)	C(35)-P(2)-C(34)-C(33)	-178.3(12)
C(9)-P(1)-C(16)-C(17)	-41.5(14)	B(2)-P(2)-C(34)-C(33)	59.4(11)
C(10)-P(1)-C(16)-C(17)	68.0(14)	C(41)-P(2)-C(35)-C(40)	-9.5(18)
B(1)-P(1)-C(16)-C(17)	-167.3(12)	C(34)-P(2)-C(35)-C(40)	105.1(16)
C(9)-P(1)-C(16)-C(21)	142.6(11)	B(2)-P(2)-C(35)-C(40)	-134.5(15)
C(10)-P(1)-C(16)-C(21)	-107.8(12)	C(41)-P(2)-C(35)-C(36)	165.4(12)
B(1)-P(1)-C(16)-C(21)	16.8(14)	C(34)-P(2)-C(35)-C(36)	-80.0(13)
C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	-1(2)	B(2)-P(2)-C(35)-C(36)	40.4(15)
P(1)-C(16)-C(17)-C(18)	-176.4(10)	C(40)-C(35)-C(36)-C(37)	-5(3)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-3(2)	P(2)-C(35)-C(36)-C(37)	179.6(12)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	6(3)	C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	3(2)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-4(3)	C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-2(3)
C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	0(3)	C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	3(3)
C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	3(2)	C(36)-C(35)-C(40)-C(39)	7(3)
P(1)-C(16)-C(21)-C(20)	178.3(11)	P(2)-C(35)-C(40)-C(39)	-178.9(11)
N(1)-C(8)-C(22)-C(24)	-169.5(12)	C(38)-C(39)-C(40)-C(35)	-5(3)
C(9)-C(8)-C(22)-C(24)	70.9(18)	C(34)-P(2)-C(41)-C(46)	143.8(11)
N(1)-C(8)-C(22)-C(23)	63.2(17)	C(35)-P(2)-C(41)-C(46)	-104.6(12)
C(9)-C(8)-C(22)-C(23)	-56.4(18)	B(2)-P(2)-C(41)-C(46)	20.0(14)
O(2)-S(2)-C(25)-S(1)	-65.1(8)	C(34)-P(2)-C(41)-C(42)	-33.4(14)
N(2)-S(2)-C(25)-S(1)	67.7(8)	C(35)-P(2)-C(41)-C(42)	78.2(13)
C(26)-S(2)-C(25)-S(1)	-173.2(8)	B(2)-P(2)-C(41)-C(42)	-157.1(12)
O(1)-S(2)-C(25)-S(2)	31.6(9)	C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	3(2)
N(1)-S(1)-C(25)-S(2)	158.9(8)	P(2)-C(41)-C(42)-C(43)	179.6(10)
C(1)-S(1)-C(25)-S(2)	-84.8(10)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-1(2)
O(2)-S(2)-C(26)-C(31)	-15.2(14)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	-3(2)
N(2)-S(2)-C(26)-C(31)	-152.7(12)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	7(3)
C(25)-S(2)-C(26)-C(31)	95.3(14)	C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	1(2)
O(2)-S(2)-C(26)-C(27)	164.4(11)	P(2)-C(41)-C(46)-C(45)	-175.9(11)
N(2)-S(2)-C(26)-C(27)	26.9(15)	C(44)-C(45)-C(46)-C(41)	-6(3)
C(25)-S(2)-C(26)-C(27)	-85.1(12)	N(2)-C(33)-C(47)-C(48)	64.6(15)
C(31)-C(26)-C(27)-C(28)	2(2)	C(34)-C(33)-C(47)-C(48)	-58.5(16)
S(2)-C(26)-C(27)-C(28)	-177.7(10)	N(2)-C(33)-C(47)-C(49)	-166.0(10)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0(2)	C(34)-C(33)-C(47)-C(49)	70.9(16)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-3(2)		
C(27)-C(28)-C(29)-C(32)	177.5(12)		

## 8.5 Strukturdaten von 164b

Summenformel	C <sub>51</sub> H <sub>66</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	
Molgewicht	886.74 g/mol	
Kristallgröße	0.55 x 0.25 x 0.18 mm <sup>3</sup> , Prismen, farblos	
Raumgruppe	P 21 21 21 (orthorhombisch)	
Gitterkonstanten	a = 14.323(3) Å	α = 90.00°
	b = 18.882(3) Å	β = 90.00°
	c = 19.066(3) Å	γ = 90.00°
	V = 5156.3(16) Å <sup>3</sup>	z = 4 F(000) = 1896
Temperatur	299(2) K	

Dichte 1.142 g cm<sup>-3</sup>

_diffn_ambient_temperature	299(2)
_diffn_radiation_wavelength	1.54180
_diffn_radiation_type	CuK $\alpha$
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	'Enraf-Nonius CAD-4'
_diffn_measurement_method	\w/2\q
_diffn_standards_number	3
_diffn_standards_interval_time	120
_diffn_standards_decay_%	2
_diffn_reflns_number	8167
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0353
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.0274
_diffn_reflns_limit_h_min	-17
_diffn_reflns_limit_h_max	8
_diffn_reflns_limit_k_min	0
_diffn_reflns_limit_k_max	22
_diffn_reflns_limit_l_min	0
_diffn_reflns_limit_l_max	22
_diffn_reflns_theta_min	3.29
_diffn_reflns_theta_max	67.25
_reflns_number_total	7848
_reflns_number_gt	6900
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on  $F^2$ , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0929P)^2+1.1503P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	geom
_refine_ls_hydrogen_treatment	constr
_refine_ls_extinction_method	none
_refine_ls_abs_structure_details	'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881, 2730 Friedel pairs'
_refine_ls_abs_structure_Flack	0.023(18)
_refine_ls_number_reflns	7848
_refine_ls_number_parameters	558
_refine_ls_number_restraints	18
_refine_ls_R_factor_all	0.0608
_refine_ls_R_factor_gt	0.0497
_refine_ls_wR_factor_ref	0.1403
_refine_ls_wR_factor_gt	0.1325
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	1.028
_refine_ls_restrained_S_all	1.027
_refine_ls_shift/su_max	0.030
_refine_ls_shift/su_mean	0.001

### 8.5.1 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j a_i$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
S(1)	0.50904(6)	0.38160(4)	0.13374(5)	0.0517(2)
S(2)	0.40354(6)	0.51661(4)	0.16565(4)	0.0508(2)
P(1)	0.41275(7)	0.15475(4)	0.06996(5)	0.0516(2)
P(2)	0.42198(8)	0.65858(5)	-0.05781(5)	0.0615(3)
O(1)	0.5757(2)	0.41465(13)	0.17976(14)	0.0631(7)
O(2)	0.4436(2)	0.53177(13)	0.23349(13)	0.0663(7)
N(1)	0.4875(2)	0.30276(14)	0.13733(16)	0.0551(7)
N(2)	0.4469(2)	0.54005(13)	0.09746(15)	0.0500(6)
C(1)	0.5429(3)	0.40643(16)	0.04739(19)	0.0518(8)
C(2)	0.6227(3)	0.44600(19)	0.0386(2)	0.0618(9)
H(2)	0.6570	0.4604	0.0774	0.074
C(3)	0.6516(3)	0.4642(2)	-0.0278(2)	0.0684(11)
H(3)	0.7056	0.4910	-0.0335	0.082
C(4)	0.6015(3)	0.4433(2)	-0.0862(2)	0.0653(10)
C(5)	0.5243(3)	0.4014(2)	-0.0761(2)	0.0660(10)
H(5)	0.4910	0.3858	-0.1150	0.079
C(6)	0.4946(3)	0.38184(19)	-0.0100(2)	0.0586(8)
H(6)	0.4428	0.3526	-0.0044	0.070
C(7)	0.6344(4)	0.4642(3)	-0.1578(3)	0.0923(15)
H(7)A	0.6905	0.4918	-0.1538	0.111
H(7)B	0.5870	0.4918	-0.1806	0.111
H(7)C	0.6469	0.4224	-0.1850	0.111
C(8)	0.5573(3)	0.25086(16)	0.11359(19)	0.0529(8)
H(8)	0.5689	0.2589	0.0636	0.063
C(9)	0.5155(3)	0.17673(16)	0.1220(2)	0.0536(8)
H(9)A	0.4995	0.1704	0.1711	0.064
H(9)B	0.5638	0.1425	0.1110	0.064
C(10)	0.3120(3)	0.19105(17)	0.1134(2)	0.0548(9)
C(11)	0.3061(3)	0.1970(2)	0.1861(2)	0.0709(11)
H(11)	0.3562	0.1828	0.2137	0.085
C(12)	0.2275(4)	0.2236(3)	0.2175(3)	0.0917(15)
H(12)	0.2242	0.2272	0.2661	0.110
C(13)	0.1537(4)	0.2450(3)	0.1765(4)	0.0983(19)
H(13)	0.1003	0.2631	0.1977	0.118
C(14)	0.1577(4)	0.2399(3)	0.1052(4)	0.0947(17)
H(14)	0.1075	0.2546	0.0778	0.114
C(15)	0.2365(3)	0.2130(2)	0.0743(3)	0.0717(11)
H(15)	0.2390	0.2094	0.0257	0.086
C(16)	0.4036(3)	0.05932(17)	0.08008(19)	0.0538(8)
C(17)	0.4001(3)	0.02794(19)	0.1450(2)	0.0666(10)
H(17)	0.4042	0.0557	0.1852	0.080
C(18)	0.3906(4)	-0.0450(2)	0.1509(3)	0.0812(13)
H(18)	0.3874	-0.0659	0.1951	0.097
C(19)	0.3859(4)	-0.0861(2)	0.0922(3)	0.0880(15)
H(19)	0.3788	-0.1349	0.0964	0.106
C(20)	0.3915(4)	-0.0562(2)	0.0280(3)	0.0827(13)
H(20)	0.3896	-0.0847	-0.0118	0.099
C(21)	0.4002(3)	0.0166(2)	0.0208(2)	0.0674(10)
H(21)	0.4037	0.0368	-0.0236	0.081
C(22)	0.6508(3)	0.25638(19)	0.1525(2)	0.0636(10)
H(22)	0.6750	0.3042	0.1443	0.076
C(23)	0.6396(4)	0.2478(3)	0.2312(3)	0.0861(14)
H(23)A	0.6157	0.2014	0.2413	0.103
H(23)B	0.5970	0.2829	0.2485	0.103

H(23)C	0.6992	0.2537	0.2535	0.103
C(24)	0.7230(3)	0.2048(2)	0.1244(3)	0.0829(14)
H(24)A	0.7196	0.2037	0.0741	0.100
H(24)B	0.7108	0.1584	0.1427	0.100
H(24)C	0.7842	0.2199	0.1385	0.100
C(25)	0.3927(3)	0.41955(16)	0.15573(19)	0.0539(8)
C(26)	0.3686(4)	0.3898(2)	0.2281(2)	0.0742(12)
H(26)A	0.3616	0.3393	0.2250	0.089
H(26)B	0.3113	0.4105	0.2443	0.089
H(26)C	0.4179	0.4009	0.2604	0.089
C(27)	0.3199(3)	0.40073(18)	0.1015(2)	0.0641(10)
H(27)A	0.2592	0.4139	0.1185	0.077
H(27)B	0.3214	0.3506	0.0929	0.077
H(27)C	0.3328	0.4256	0.0587	0.077
C(28)	0.2852(3)	0.54540(18)	0.17300(19)	0.0564(9)
C(29)	0.2441(3)	0.5521(2)	0.2384(2)	0.0683(11)
H(29)	0.2773	0.5402	0.2786	0.082
C(30)	0.1551(4)	0.5762(3)	0.2436(3)	0.0927(16)
H(30)	0.1281	0.5796	0.2878	0.111
C(31)	0.1028(4)	0.5958(3)	0.1858(3)	0.0929(16)
C(32)	0.1452(4)	0.5891(3)	0.1203(3)	0.0869(15)
H(32)	0.1122	0.6015	0.0801	0.104
C(33)	0.2349(3)	0.5644(2)	0.1144(2)	0.0656(10)
H(33)	0.2622	0.5605	0.0703	0.079
C(34)	0.0045(5)	0.6230(5)	0.1910(4)	0.162(4)
H(34)A	-0.0063	0.6412	0.2373	0.194
H(34)B	-0.0384	0.5850	0.1818	0.194
H(34)C	-0.0048	0.6601	0.1573	0.194
C(35)	0.4660(3)	0.61537(16)	0.08213(19)	0.0553(8)
H(35)	0.4075	0.6420	0.0858	0.066
C(36)	0.4999(3)	0.61796(19)	0.00591(19)	0.0587(9)
H(36)A	0.5124	0.5698	-0.0092	0.070
H(36)B	0.5587	0.6434	0.0049	0.070
C(37)	0.3197(3)	0.60380(18)	-0.06418(19)	0.0573(8)
C(38)	0.3258(3)	0.53008(19)	-0.0647(2)	0.0666(10)
H(38)	0.3835	0.5078	-0.0615	0.080
C(39)	0.2453(4)	0.4909(3)	-0.0701(2)	0.0841(14)
H(39)	0.2488	0.4417	-0.0692	0.101
C(40)	0.1600(4)	0.5231(3)	-0.0766(3)	0.0950(16)
H(40)	0.1064	0.4957	-0.0811	0.114
C(41)	0.1535(4)	0.5951(3)	-0.0765(3)	0.0912(14)
H(41)	0.0956	0.6170	-0.0807	0.109
C(42)	0.2321(3)	0.6343(2)	-0.0703(2)	0.0738(11)
H(42)	0.2272	0.6834	-0.0701	0.089
C(43)	0.4822(4)	0.6479(3)	-0.1410(3)	0.0829(13)
C(44)	0.4456(5)	0.6133(3)	-0.1972(3)	0.0973(17)
H(44)	0.3871	0.5922	-0.1934	0.117
C(45)	0.4938(7)	0.6090(4)	-0.2599(3)	0.127(3)
H(45)	0.4668	0.5861	-0.2981	0.152
C(46)	0.5766(9)	0.6367(6)	-0.2659(5)	0.167(4)
H(46)	0.6088	0.6324	-0.3080	0.200
C(47)	0.6150(8)	0.6705(8)	-0.2134(6)	0.218(6)
H(47)	0.6735	0.6911	-0.2189	0.262
C(48)	0.5689(6)	0.6758(6)	-0.1490(4)	0.180(4)
H(48)	0.5977	0.6985	-0.1115	0.216
C(49)	0.5380(3)	0.64771(19)	0.1337(2)	0.0678(10)
H(49)	0.5113	0.6435	0.1809	0.081
C(50)	0.5508(5)	0.7269(2)	0.1195(3)	0.1012(18)

H(50)A	0.4908	0.7494	0.1170	0.121
H(50)B	0.5831	0.7332	0.0758	0.121
H(50)C	0.5866	0.7477	0.1567	0.121
C(51)	0.6305(3)	0.6086(3)	0.1348(3)	0.0872(14)
H(51)A	0.6598	0.6123	0.0896	0.105
H(51)B	0.6199	0.5596	0.1456	0.105
H(51)C	0.6705	0.6291	0.1698	0.105
B(1)	0.4229(5)	0.1797(3)	-0.0270(3)	0.0789(15)
H(1)A	0.3623	0.1569	-0.0532	0.095
H(1)B	0.4859	0.1534	-0.0406	0.095
H(1)C	0.4317	0.2300	-0.0325	0.095
B(2)	0.3939(5)	0.7559(2)	-0.0380(4)	0.0916(18)
H(2)A	0.4629	0.7738	-0.0384	0.110
H(2)B	0.3499	0.7595	0.0090	0.110
H(2)C	0.3377	0.7642	-0.0859	0.110

## 8.5.2 Bindungslängen (Å)

S(1)-O(1)	1.439(3)	C(12)-C(13)	1.375(8)
S(1)-N(1)	1.522(3)	C(12)-H(12)	0.9300
S(1)-C(1)	1.779(4)	C(13)-C(14)	1.365(8)
S(1)-C(25)	1.862(4)	C(13)-H(13)	0.9300
S(2)-O(2)	1.444(3)	C(14)-C(15)	1.371(7)
S(2)-N(2)	1.507(3)	C(14)-H(14)	0.9300
S(2)-C(28)	1.785(4)	C(15)-H(15)	0.9300
S(2)-C(25)	1.849(3)	C(16)-C(17)	1.373(5)
P(1)-C(10)	1.799(4)	C(16)-C(21)	1.389(5)
P(1)-C(16)	1.817(3)	C(17)-C(18)	1.389(5)
P(1)-C(9)	1.823(4)	C(17)-H(17)	0.9300
P(1)-B(1)	1.913(5)	C(18)-C(19)	1.364(7)
P(2)-C(37)	1.798(4)	C(18)-H(18)	0.9300
P(2)-C(43)	1.816(5)	C(19)-C(20)	1.351(7)
P(2)-C(36)	1.819(4)	C(19)-H(19)	0.9300
P(2)-B(2)	1.919(5)	C(20)-C(21)	1.388(6)
N(1)-C(8)	1.471(4)	C(20)-H(20)	0.9300
N(2)-C(35)	1.478(4)	C(21)-H(21)	0.9300
C(1)-C(2)	1.375(5)	C(22)-C(23)	1.517(6)
C(1)-C(6)	1.376(5)	C(22)-C(24)	1.518(6)
C(2)-C(3)	1.375(6)	C(22)-H(22)	0.9800
C(2)-H(2)	0.9300	C(23)-H(23)A	0.9600
C(3)-C(4)	1.383(6)	C(23)-H(23)B	0.9600
C(3)-H(3)	0.9300	C(23)-H(23)C	0.9600
C(4)-C(5)	1.372(6)	C(24)-H(24)A	0.9600
C(4)-C(7)	1.498(6)	C(24)-H(24)B	0.9600
C(5)-C(6)	1.382(5)	C(24)-H(24)C	0.9600
C(5)-H(5)	0.9300	C(25)-C(27)	1.511(6)
C(6)-H(6)	0.9300	C(25)-C(26)	1.529(5)
C(7)-H(7)A	0.9600	C(26)-H(26)A	0.9600
C(7)-H(7)B	0.9600	C(26)-H(26)B	0.9600
C(7)-H(7)C	0.9600	C(26)-H(26)C	0.9600
C(8)-C(9)	1.531(4)	C(27)-H(27)A	0.9600
C(8)-C(22)	1.535(5)	C(27)-H(27)B	0.9600
C(8)-H(8)	0.9800	C(27)-H(27)C	0.9600
C(9)-H(9)A	0.9700	C(28)-C(33)	1.377(5)
C(9)-H(9)B	0.9700	C(28)-C(29)	1.385(5)
C(10)-C(15)	1.378(5)	C(29)-C(30)	1.357(7)
C(10)-C(11)	1.393(6)	C(29)-H(29)	0.9300
C(11)-C(12)	1.370(7)	C(30)-C(31)	1.383(8)
C(11)-H(11)	0.9300	C(30)-H(30)	0.9300

C(31)-C(32)	1.394(7)	C(43)-C(44)	1.360(8)
C(31)-C(34)	1.503(8)	C(44)-C(45)	1.384(8)
C(32)-C(33)	1.372(6)	C(44)-H(44)	0.9300
C(32)-H(32)	0.9300	C(45)-C(46)	1.301(13)
C(33)-H(33)	0.9300	C(45)-H(45)	0.9300
C(34)-H(34)A	0.9600	C(46)-C(47)	1.310(14)
C(34)-H(34)B	0.9600	C(46)-H(46)	0.9300
C(34)-H(34)C	0.9600	C(47)-C(48)	1.398(12)
C(35)-C(36)	1.533(5)	C(47)-H(47)	0.9300
C(35)-C(49)	1.551(5)	C(48)-H(48)	0.9300
C(35)-H(35)	0.9800	C(49)-C(51)	1.517(7)
C(36)-H(36)A	0.9700	C(49)-C(50)	1.531(5)
C(36)-H(36)B	0.9700	C(49)-H(49)	0.9800
C(37)-C(42)	1.385(6)	C(50)-H(50)A	0.9600
C(37)-C(38)	1.395(5)	C(50)-H(50)B	0.9600
C(38)-C(39)	1.374(6)	C(50)-H(50)C	0.9600
C(38)-H(38)	0.9300	C(51)-H(51)A	0.9600
C(39)-C(40)	1.371(8)	C(51)-H(51)B	0.9600
C(39)-H(39)	0.9300	C(51)-H(51)C	0.9600
C(40)-C(41)	1.363(8)	B(1)-H(1)A	1.0899
C(40)-H(40)	0.9300	B(1)-H(1)B	1.0633
C(41)-C(42)	1.353(7)	B(1)-H(1)C	0.9644
C(41)-H(41)	0.9300	B(2)-H(2)A	1.0441
C(42)-H(42)	0.9300	B(2)-H(2)B	1.0975
C(43)-C(48)	1.357(9)	B(2)-H(2)C	1.2285

### 8.5.3 Bindungswinkel (deg)

O(1)-S(1)-N(1)	122.11(16)	C(3)-C(2)-H(2)	120.0
O(1)-S(1)-C(1)	105.59(17)	C(2)-C(3)-C(4)	120.9(4)
N(1)-S(1)-C(1)	110.78(16)	C(2)-C(3)-H(3)	119.6
O(1)-S(1)-C(25)	106.85(16)	C(4)-C(3)-H(3)	119.6
N(1)-S(1)-C(25)	100.63(16)	C(5)-C(4)-C(3)	118.0(4)
C(1)-S(1)-C(25)	110.55(16)	C(5)-C(4)-C(7)	122.2(4)
O(2)-S(2)-N(2)	123.41(17)	C(3)-C(4)-C(7)	119.7(4)
O(2)-S(2)-C(28)	104.30(17)	C(4)-C(5)-C(6)	122.0(4)
N(2)-S(2)-C(28)	111.68(17)	C(4)-C(5)-H(5)	119.0
O(2)-S(2)-C(25)	108.75(16)	C(6)-C(5)-H(5)	119.0
N(2)-S(2)-C(25)	103.73(15)	C(1)-C(6)-C(5)	118.7(4)
C(28)-S(2)-C(25)	103.30(17)	C(1)-C(6)-H(6)	120.7
C(10)-P(1)-C(16)	105.72(17)	C(5)-C(6)-H(6)	120.7
C(10)-P(1)-C(9)	108.06(17)	C(4)-C(7)-H(7)A	109.5
C(16)-P(1)-C(9)	103.09(16)	C(4)-C(7)-H(7)B	109.5
C(10)-P(1)-B(1)	114.3(2)	H(7)A-C(7)-H(7)B	109.5
C(16)-P(1)-B(1)	110.62(19)	C(4)-C(7)-H(7)C	109.5
C(9)-P(1)-B(1)	114.1(2)	H(7)A-C(7)-H(7)C	109.5
C(37)-P(2)-C(43)	105.3(2)	H(7)B-C(7)-H(7)C	109.5
C(37)-P(2)-C(36)	107.61(17)	N(1)-C(8)-C(9)	108.1(3)
C(43)-P(2)-C(36)	104.2(2)	N(1)-C(8)-C(22)	113.5(3)
C(37)-P(2)-B(2)	113.2(3)	C(9)-C(8)-C(22)	110.6(3)
C(43)-P(2)-B(2)	112.2(3)	N(1)-C(8)-H(8)	108.1
C(36)-P(2)-B(2)	113.6(2)	C(9)-C(8)-H(8)	108.1
C(8)-N(1)-S(1)	120.0(2)	C(22)-C(8)-H(8)	108.1
C(35)-N(2)-S(2)	122.0(2)	C(8)-C(9)-P(1)	117.8(2)
C(2)-C(1)-C(6)	120.3(4)	C(8)-C(9)-H(9)A	107.9
C(2)-C(1)-S(1)	118.9(3)	P(1)-C(9)-H(9)A	107.9
C(6)-C(1)-S(1)	120.6(3)	C(8)-C(9)-H(9)B	107.9
C(1)-C(2)-C(3)	119.9(4)	P(1)-C(9)-H(9)B	107.9
C(1)-C(2)-H(2)	120.0	H(9)A-C(9)-H(9)B	107.2

C(15)-C(10)-C(11)	117.8(4)	C(25)-C(26)-H(26)A	109.5
C(15)-C(10)-P(1)	119.7(3)	C(25)-C(26)-H(26)B	109.5
C(11)-C(10)-P(1)	122.5(3)	H(26)A-C(26)-H(26)B	109.5
C(12)-C(11)-C(10)	121.0(5)	C(25)-C(26)-H(26)C	109.5
C(12)-C(11)-H(11)	119.5	H(26)A-C(26)-H(26)C	109.5
C(10)-C(11)-H(11)	119.5	H(26)B-C(26)-H(26)C	109.5
C(11)-C(12)-C(13)	119.4(6)	C(25)-C(27)-H(27)A	109.5
C(11)-C(12)-H(12)	120.3	C(25)-C(27)-H(27)B	109.5
C(13)-C(12)-H(12)	120.3	H(27)A-C(27)-H(27)B	109.5
C(14)-C(13)-C(12)	120.9(5)	C(25)-C(27)-H(27)C	109.5
C(14)-C(13)-H(13)	119.5	H(27)A-C(27)-H(27)C	109.5
C(12)-C(13)-H(13)	119.5	H(27)B-C(27)-H(27)C	109.5
C(13)-C(14)-C(15)	119.2(5)	C(33)-C(28)-C(29)	119.0(4)
C(13)-C(14)-H(14)	120.4	C(33)-C(28)-S(2)	120.8(3)
C(15)-C(14)-H(14)	120.4	C(29)-C(28)-S(2)	120.2(3)
C(14)-C(15)-C(10)	121.7(5)	C(30)-C(29)-C(28)	119.7(4)
C(14)-C(15)-H(15)	119.1	C(30)-C(29)-H(29)	120.1
C(10)-C(15)-H(15)	119.1	C(28)-C(29)-H(29)	120.1
C(17)-C(16)-C(21)	118.8(3)	C(29)-C(30)-C(31)	122.7(4)
C(17)-C(16)-P(1)	121.8(3)	C(29)-C(30)-H(30)	118.6
C(21)-C(16)-P(1)	119.4(3)	C(31)-C(30)-H(30)	118.6
C(16)-C(17)-C(18)	120.4(4)	C(30)-C(31)-C(32)	117.0(4)
C(16)-C(17)-H(17)	119.8	C(30)-C(31)-C(34)	123.1(5)
C(18)-C(17)-H(17)	119.8	C(32)-C(31)-C(34)	119.9(5)
C(19)-C(18)-C(17)	120.1(4)	C(33)-C(32)-C(31)	120.8(4)
C(19)-C(18)-H(18)	119.9	C(33)-C(32)-H(32)	119.6
C(17)-C(18)-H(18)	119.9	C(31)-C(32)-H(32)	119.6
C(20)-C(19)-C(18)	120.2(4)	C(32)-C(33)-C(28)	120.8(4)
C(20)-C(19)-H(19)	119.9	C(32)-C(33)-H(33)	119.6
C(18)-C(19)-H(19)	119.9	C(28)-C(33)-H(33)	119.6
C(19)-C(20)-C(21)	120.6(4)	C(31)-C(34)-H(34)A	109.5
C(19)-C(20)-H(20)	119.7	C(31)-C(34)-H(34)B	109.5
C(21)-C(20)-H(20)	119.7	H(34)A-C(34)-H(34)B	109.5
C(20)-C(21)-C(16)	119.8(4)	C(31)-C(34)-H(34)C	109.5
C(20)-C(21)-H(21)	120.1	H(34)A-C(34)-H(34)C	109.5
C(16)-C(21)-H(21)	120.1	H(34)B-C(34)-H(34)C	109.5
C(23)-C(22)-C(24)	110.7(4)	N(2)-C(35)-C(36)	106.1(3)
C(23)-C(22)-C(8)	112.2(3)	N(2)-C(35)-C(49)	112.1(3)
C(24)-C(22)-C(8)	112.3(3)	C(36)-C(35)-C(49)	112.2(3)
C(23)-C(22)-H(22)	107.1	N(2)-C(35)-H(35)	108.8
C(24)-C(22)-H(22)	107.1	C(36)-C(35)-H(35)	108.8
C(8)-C(22)-H(22)	107.1	C(49)-C(35)-H(35)	108.8
C(22)-C(23)-H(23)A	109.5	C(35)-C(36)-P(2)	116.9(3)
C(22)-C(23)-H(23)B	109.5	C(35)-C(36)-H(36)A	108.1
H(23)A-C(23)-H(23)B	109.5	P(2)-C(36)-H(36)A	108.1
C(22)-C(23)-H(23)C	109.5	C(35)-C(36)-H(36)B	108.1
H(23)A-C(23)-H(23)C	109.5	P(2)-C(36)-H(36)B	108.1
H(23)B-C(23)-H(23)C	109.5	H(36)A-C(36)-H(36)B	107.3
C(22)-C(24)-H(24)A	109.5	C(42)-C(37)-C(38)	118.1(4)
C(22)-C(24)-H(24)B	109.5	C(42)-C(37)-P(2)	120.3(3)
H(24)A-C(24)-H(24)B	109.5	C(38)-C(37)-P(2)	121.6(3)
C(22)-C(24)-H(24)C	109.5	C(39)-C(38)-C(37)	119.1(4)
H(24)A-C(24)-H(24)C	109.5	C(39)-C(38)-H(38)	120.5
H(24)B-C(24)-H(24)C	109.5	C(37)-C(38)-H(38)	120.5
C(27)-C(25)-C(26)	112.0(3)	C(40)-C(39)-C(38)	121.0(5)
C(27)-C(25)-S(2)	111.2(2)	C(40)-C(39)-H(39)	119.5
C(26)-C(25)-S(2)	106.9(2)	C(38)-C(39)-H(39)	119.5
C(27)-C(25)-S(1)	111.9(3)	C(41)-C(40)-C(39)	120.3(5)
C(26)-C(25)-S(1)	105.3(3)	C(41)-C(40)-H(40)	119.9
S(2)-C(25)-S(1)	109.24(18)	C(39)-C(40)-H(40)	119.9



C(42)-C(41)-C(40)	119.2(5)	C(51)-C(49)-H(49)	106.8
C(42)-C(41)-H(41)	120.4	C(50)-C(49)-H(49)	106.8
C(40)-C(41)-H(41)	120.4	C(35)-C(49)-H(49)	106.8
C(41)-C(42)-C(37)	122.3(4)	C(49)-C(50)-H(50)A	109.5
C(41)-C(42)-H(42)	118.9	C(49)-C(50)-H(50)B	109.5
C(37)-C(42)-H(42)	118.9	H(50)A-C(50)-H(50)B	109.5
C(48)-C(43)-C(44)	116.8(6)	C(49)-C(50)-H(50)C	109.5
C(48)-C(43)-P(2)	119.3(5)	H(50)A-C(50)-H(50)C	109.5
C(44)-C(43)-P(2)	123.9(4)	H(50)B-C(50)-H(50)C	109.5
C(43)-C(44)-C(45)	121.1(7)	C(49)-C(51)-H(51)A	109.5
C(43)-C(44)-H(44)	119.4	C(49)-C(51)-H(51)B	109.5
C(45)-C(44)-H(44)	119.4	H(51)A-C(51)-H(51)B	109.5
C(46)-C(45)-C(44)	120.5(9)	C(49)-C(51)-H(51)C	109.5
C(46)-C(45)-H(45)	119.7	H(51)A-C(51)-H(51)C	109.5
C(44)-C(45)-H(45)	119.7	H(51)B-C(51)-H(51)C	109.5
C(45)-C(46)-C(47)	120.8(9)	P(1)-B(1)-H(1)A	106.6
C(45)-C(46)-H(46)	119.6	P(1)-B(1)-H(1)B	100.7
C(47)-C(46)-H(46)	119.6	H(1)A-B(1)-H(1)B	112.3
C(46)-C(47)-C(48)	120.5(10)	P(1)-B(1)-H(1)C	111.0
C(46)-C(47)-H(47)	119.7	H(1)A-B(1)-H(1)C	116.3
C(48)-C(47)-H(47)	119.7	H(1)B-B(1)-H(1)C	108.8
C(43)-C(48)-C(47)	120.3(9)	P(2)-B(2)-H(2)A	96.3
C(43)-C(48)-H(48)	119.9	P(2)-B(2)-H(2)B	109.8
C(47)-C(48)-H(48)	119.9	H(2)A-B(2)-H(2)B	122.1
C(51)-C(49)-C(50)	111.9(4)	P(2)-B(2)-H(2)C	96.4
C(51)-C(49)-C(35)	113.4(3)	H(2)A-B(2)-H(2)C	125.0
C(50)-C(49)-C(35)	110.6(4)	H(2)B-B(2)-H(2)C	102.8

### 8.5.4 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
S(1)	0.0479(5)	0.0413(4)	0.0658(5)	-0.0020(3)	-0.0029(4)	0.0007(3)
S(2)	0.0527(5)	0.0407(3)	0.0590(4)	-0.0032(3)	0.0004(4)	-0.0011(4)
P(1)	0.0503(5)	0.0453(4)	0.0593(5)	-0.0016(4)	-0.0062(4)	-0.0022(4)
P(2)	0.0665(6)	0.0442(4)	0.0739(6)	0.0080(4)	0.0079(5)	-0.0014(4)
O(1)	0.0616(16)	0.0529(13)	0.0749(16)	-0.0056(11)	-0.0114(14)	-0.0036(12)
O(2)	0.0751(18)	0.0615(14)	0.0624(15)	-0.0071(11)	-0.0100(13)	-0.0014(13)
N(1)	0.0502(17)	0.0433(13)	0.0719(18)	-0.0004(12)	-0.0024(15)	0.0013(13)
N(2)	0.0494(16)	0.0381(12)	0.0624(16)	-0.0034(11)	0.0036(13)	-0.0048(11)
C(1)	0.0470(19)	0.0424(15)	0.066(2)	-0.0026(14)	0.0004(16)	0.0050(14)
C(2)	0.052(2)	0.0532(19)	0.080(2)	-0.0067(17)	0.0012(19)	-0.0009(16)
C(3)	0.047(2)	0.061(2)	0.097(3)	0.001(2)	0.016(2)	0.0032(18)
C(4)	0.055(2)	0.060(2)	0.081(2)	0.0056(18)	0.012(2)	0.0161(19)
C(5)	0.062(2)	0.069(2)	0.067(2)	-0.0039(18)	-0.002(2)	0.0149(19)
C(6)	0.048(2)	0.0528(18)	0.075(2)	0.0000(16)	-0.0007(18)	0.0016(17)
C(7)	0.088(4)	0.098(3)	0.091(3)	0.018(3)	0.025(3)	0.015(3)
C(8)	0.053(2)	0.0403(15)	0.066(2)	0.0016(14)	-0.0004(16)	0.0016(14)
C(9)	0.0462(19)	0.0423(15)	0.072(2)	-0.0003(14)	-0.0105(17)	-0.0012(14)
C(10)	0.048(2)	0.0399(15)	0.076(2)	0.0006(15)	-0.0090(18)	-0.0008(15)
C(11)	0.061(3)	0.076(2)	0.076(3)	-0.004(2)	0.005(2)	0.010(2)
C(12)	0.084(4)	0.078(3)	0.113(4)	-0.011(3)	0.022(3)	0.004(3)
C(13)	0.055(3)	0.066(3)	0.175(6)	-0.018(3)	0.026(4)	0.001(2)
C(14)	0.052(3)	0.066(3)	0.166(6)	-0.007(3)	-0.027(3)	0.002(2)
C(15)	0.057(2)	0.0519(19)	0.106(3)	0.001(2)	-0.023(2)	-0.0022(18)
C(16)	0.0449(19)	0.0464(16)	0.070(2)	-0.0069(15)	-0.0065(17)	-0.0007(15)
C(17)	0.073(3)	0.0507(18)	0.076(2)	-0.0023(16)	-0.009(2)	0.0007(19)
C(18)	0.087(3)	0.056(2)	0.100(3)	0.018(2)	-0.009(3)	-0.001(2)
C(19)	0.092(4)	0.045(2)	0.128(4)	-0.008(2)	-0.016(3)	0.003(2)
C(20)	0.085(3)	0.058(2)	0.105(3)	-0.025(2)	-0.004(3)	0.001(2)

C(21)	0.065(3)	0.059(2)	0.078(2)	-0.0147(18)	-0.002(2)	0.000(2)
C(22)	0.047(2)	0.0475(18)	0.097(3)	0.0028(18)	-0.003(2)	-0.0052(15)
C(23)	0.075(3)	0.091(3)	0.092(3)	-0.002(3)	-0.032(3)	-0.008(3)
C(24)	0.050(2)	0.066(2)	0.133(4)	0.017(3)	0.010(3)	0.0035(19)
C(25)	0.053(2)	0.0386(14)	0.070(2)	0.0016(14)	0.0044(17)	-0.0018(14)
C(26)	0.086(3)	0.052(2)	0.084(3)	0.0107(18)	0.024(2)	0.002(2)
C(27)	0.049(2)	0.0457(17)	0.098(3)	-0.0119(17)	-0.001(2)	-0.0009(16)
C(28)	0.061(2)	0.0441(16)	0.064(2)	-0.0009(15)	0.0091(18)	-0.0026(16)
C(29)	0.072(3)	0.074(2)	0.059(2)	0.0026(18)	0.017(2)	0.013(2)
C(30)	0.097(4)	0.101(3)	0.080(3)	0.017(3)	0.035(3)	0.027(3)
C(31)	0.076(3)	0.099(3)	0.104(3)	0.034(3)	0.034(3)	0.036(3)
C(32)	0.072(3)	0.109(4)	0.080(3)	0.030(3)	0.017(2)	0.030(3)
C(33)	0.059(2)	0.075(2)	0.063(2)	0.0105(18)	0.0100(18)	0.013(2)
C(34)	0.111(6)	0.237(9)	0.138(6)	0.073(6)	0.059(5)	0.087(6)
C(35)	0.054(2)	0.0406(15)	0.072(2)	-0.0030(15)	0.0063(17)	-0.0032(15)
C(36)	0.052(2)	0.0507(17)	0.073(2)	0.0018(15)	0.0121(18)	-0.0044(17)
C(37)	0.063(2)	0.0518(18)	0.0573(19)	0.0038(15)	0.0035(18)	0.0021(16)
C(38)	0.076(3)	0.0547(19)	0.069(2)	-0.0056(17)	-0.010(2)	0.0008(19)
C(39)	0.106(4)	0.069(2)	0.078(3)	-0.011(2)	-0.013(3)	-0.018(3)
C(40)	0.078(3)	0.116(4)	0.091(3)	-0.002(3)	-0.022(3)	-0.032(3)
C(41)	0.062(3)	0.106(4)	0.106(4)	0.004(3)	-0.013(3)	0.000(3)
C(42)	0.063(3)	0.070(2)	0.088(3)	0.008(2)	0.000(2)	0.007(2)
C(43)	0.090(3)	0.076(3)	0.083(3)	0.024(2)	0.023(3)	0.003(3)
C(44)	0.111(5)	0.105(4)	0.075(3)	0.015(3)	0.009(3)	0.033(3)
C(45)	0.154(7)	0.149(6)	0.078(3)	0.029(3)	0.033(4)	0.062(6)
C(46)	0.179(10)	0.193(9)	0.129(7)	0.060(6)	0.083(7)	0.040(8)
C(47)	0.188(11)	0.314(16)	0.152(8)	0.007(9)	0.076(8)	-0.119(11)
C(48)	0.152(7)	0.252(11)	0.137(6)	0.019(6)	0.061(6)	-0.102(7)
C(49)	0.074(3)	0.0500(18)	0.080(2)	-0.0135(18)	0.003(2)	-0.0166(18)
C(50)	0.127(5)	0.055(2)	0.121(4)	-0.015(3)	0.009(4)	-0.037(3)
C(51)	0.070(3)	0.094(3)	0.098(3)	-0.028(3)	-0.017(3)	-0.017(3)
B(1)	0.101(4)	0.066(3)	0.070(3)	0.002(2)	-0.003(3)	-0.023(3)
B(2)	0.108(5)	0.043(2)	0.124(5)	0.006(2)	-0.008(4)	0.002(3)

### 8.5.5 Torsionswinkel (deg)

O(1)-S(1)-N(1)-C(8)	-70.9(3)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1.4(5)
C(1)-S(1)-N(1)-C(8)	54.4(3)	S(1)-N(1)-C(8)-C(9)	-178.9(2)
C(25)-S(1)-N(1)-C(8)	171.3(3)	S(1)-N(1)-C(8)-C(22)	58.0(4)
O(2)-S(2)-N(2)-C(35)	-57.7(3)	N(1)-C(8)-C(9)-P(1)	63.6(4)
C(28)-S(2)-N(2)-C(35)	67.8(3)	C(22)-C(8)-C(9)-P(1)	-171.5(3)
C(25)-S(2)-N(2)-C(35)	178.4(3)	C(10)-P(1)-C(9)-C(8)	-81.0(3)
O(1)-S(1)-C(1)-C(2)	3.4(3)	C(16)-P(1)-C(9)-C(8)	167.3(3)
N(1)-S(1)-C(1)-C(2)	-130.7(3)	B(1)-P(1)-C(9)-C(8)	47.3(4)
C(25)-S(1)-C(1)-C(2)	118.6(3)	C(16)-P(1)-C(10)-C(15)	-101.4(3)
O(1)-S(1)-C(1)-C(6)	178.2(3)	C(9)-P(1)-C(10)-C(15)	148.8(3)
N(1)-S(1)-C(1)-C(6)	44.1(3)	B(1)-P(1)-C(10)-C(15)	20.6(4)
C(25)-S(1)-C(1)-C(6)	-66.5(3)	C(16)-P(1)-C(10)-C(11)	77.5(4)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	3.4(5)	C(9)-P(1)-C(10)-C(11)	-32.3(4)
S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	178.3(3)	B(1)-P(1)-C(10)-C(11)	-160.6(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.0(6)	C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	0.2(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-2.6(6)	P(1)-C(10)-C(11)-C(12)	-178.7(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	179.7(4)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.3(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.9(6)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.1(8)
C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	179.5(4)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.2(8)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-4.0(5)	C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	-0.2(7)
S(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-178.8(3)	C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	0.0(6)

P(1)-C(10)-C(15)-C(14)	179.0(3)	C(29)-C(30)-C(31)-C(34)	-179.6(7)
C(10)-P(1)-C(16)-C(17)	-59.0(4)	C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	-0.4(8)
C(9)-P(1)-C(16)-C(17)	54.3(4)	C(34)-C(31)-C(32)-C(33)	180.0(6)
B(1)-P(1)-C(16)-C(17)	176.8(4)	C(31)-C(32)-C(33)-C(28)	0.3(8)
C(10)-P(1)-C(16)-C(21)	121.2(3)	C(29)-C(28)-C(33)-C(32)	-0.6(6)
C(9)-P(1)-C(16)-C(21)	-125.5(3)	S(2)-C(28)-C(33)-C(32)	-177.5(4)
B(1)-P(1)-C(16)-C(21)	-3.0(4)	S(2)-N(2)-C(35)-C(36)	-174.2(3)
C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	-1.9(6)	S(2)-N(2)-C(35)-C(49)	63.0(4)
P(1)-C(16)-C(17)-C(18)	178.3(4)	N(2)-C(35)-C(36)-P(2)	110.4(3)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.9(8)	C(49)-C(35)-C(36)-P(2)	-126.8(3)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	0.8(8)	C(37)-P(2)-C(36)-C(35)	-65.7(3)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-1.4(8)	C(43)-P(2)-C(36)-C(35)	-177.2(3)
C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	0.3(8)	B(2)-P(2)-C(36)-C(35)	60.4(4)
C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	1.3(6)	C(43)-P(2)-C(37)-C(42)	-108.9(4)
P(1)-C(16)-C(21)-C(20)	-178.9(4)	C(36)-P(2)-C(37)-C(42)	140.4(3)
N(1)-C(8)-C(22)-C(23)	57.5(4)	B(2)-P(2)-C(37)-C(42)	14.0(4)
C(9)-C(8)-C(22)-C(23)	-64.3(4)	C(43)-P(2)-C(37)-C(38)	69.6(4)
N(1)-C(8)-C(22)-C(24)	-177.0(3)	C(36)-P(2)-C(37)-C(38)	-41.0(4)
C(9)-C(8)-C(22)-C(24)	61.2(4)	B(2)-P(2)-C(37)-C(38)	-167.4(4)
O(2)-S(2)-C(25)-C(27)	157.9(3)	C(42)-C(37)-C(38)-C(39)	-1.1(6)
N(2)-S(2)-C(25)-C(27)	-69.2(3)	P(2)-C(37)-C(38)-C(39)	-179.7(3)
C(28)-S(2)-C(25)-C(27)	47.5(3)	C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	1.7(7)
O(2)-S(2)-C(25)-C(26)	35.3(3)	C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	-1.3(8)
N(2)-S(2)-C(25)-C(26)	168.3(3)	C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	0.4(8)
C(28)-S(2)-C(25)-C(26)	-75.1(3)	C(40)-C(41)-C(42)-C(37)	0.2(8)
O(2)-S(2)-C(25)-S(1)	-78.1(2)	C(38)-C(37)-C(42)-C(41)	0.2(7)
N(2)-S(2)-C(25)-S(1)	54.8(2)	P(2)-C(37)-C(42)-C(41)	178.8(4)
C(28)-S(2)-C(25)-S(1)	171.49(19)	C(37)-P(2)-C(43)-C(48)	-171.6(6)
O(1)-S(1)-C(25)-C(27)	168.2(2)	C(36)-P(2)-C(43)-C(48)	-58.5(7)
N(1)-S(1)-C(25)-C(27)	-63.4(3)	B(2)-P(2)-C(43)-C(48)	64.8(7)
C(1)-S(1)-C(25)-C(27)	53.7(3)	C(37)-P(2)-C(43)-C(44)	8.7(5)
O(1)-S(1)-C(25)-C(26)	-69.9(3)	C(36)-P(2)-C(43)-C(44)	121.8(4)
N(1)-S(1)-C(25)-C(26)	58.6(3)	B(2)-P(2)-C(43)-C(44)	-114.9(5)
C(1)-S(1)-C(25)-C(26)	175.7(2)	C(48)-C(43)-C(44)-C(45)	-1.9(9)
O(1)-S(1)-C(25)-S(2)	44.6(2)	P(2)-C(43)-C(44)-C(45)	177.8(4)
N(1)-S(1)-C(25)-S(2)	173.07(19)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	1.6(10)
C(1)-S(1)-C(25)-S(2)	-69.8(2)	C(44)-C(45)-C(46)-C(47)	-1.5(15)
O(2)-S(2)-C(28)-C(33)	155.4(3)	C(45)-C(46)-C(47)-C(48)	2(2)
N(2)-S(2)-C(28)-C(33)	19.9(4)	C(44)-C(43)-C(48)-C(47)	2.1(14)
C(25)-S(2)-C(28)-C(33)	-91.0(3)	P(2)-C(43)-C(48)-C(47)	-177.6(9)
O(2)-S(2)-C(28)-C(29)	-21.5(4)	C(46)-C(47)-C(48)-C(43)	-2(2)
N(2)-S(2)-C(28)-C(29)	-157.0(3)	N(2)-C(35)-C(49)-C(51)	57.3(5)
C(25)-S(2)-C(28)-C(29)	92.1(3)	C(36)-C(35)-C(49)-C(51)	-62.0(5)
C(33)-C(28)-C(29)-C(30)	1.0(6)	N(2)-C(35)-C(49)-C(50)	-176.0(4)
S(2)-C(28)-C(29)-C(30)	177.9(4)	C(36)-C(35)-C(49)-C(50)	64.7(5)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	-1.1(8)		
C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	0.8(9)		



## 9 Literatur und Anmerkungen

- [1] K. Roth, S. Hoeft-Schleeh, *Chemie in Unserer Zeit* **1995**, 29, 338.
- [2] M. Quack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4618.
- [3] M. Klusmann, H. Iwamura, S. P. Mathew, D. H. Wells, Jr., U. Pandya, A. Armstrong, D. G. Blackmond, *Nature (London, U. K.)* **2006**, 441, 621.
- [4] J. Knabe, *Pharmazie in unserer Zeit* **1995**, 24, 324.
- [5] A. H. Beckett, A. F. Casy, *J. Pharm. Pharmacol.* **1954**, 6, 986.
- [6] H. D. Hoeltje, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **1977**, 310, 650.
- [7] E. J. Ariens, *Eur. J. Clin. Pharmacol.* **1984**, 26, 663.
- [8] U. T. Bornscheuer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3336.
- [9] H. E. Schoemaker, D. Mink, M. G. Wubbolts, *Science* **2003**, 299, 1694.
- [10] J. R. Knowles, *Nature (London, U. K.)* **1991**, 350, 121.
- [11] M. Movassaghi, E. N. Jacobsen, *Science* **2002**, 298, 1904.
- [12] M. Creus, T. R. Ward, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 1835.
- [13] C. Belle, J.-I. Pierre, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4137.
- [14] A. J. Kirby, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 551.
- [15] A. J. Kirby, *Angewandte Chemie-International Edition In English* **1996**, 35, 707.
- [16] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2239.
- [17] D. E. Wilcox, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2435.
- [18] Y. M. Li, F. Y. Kwong, W. Y. Yu, A. S. C. Chan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2119.
- [19] G. Desimoni, G. Faita, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3561.
- [20] C. Baleizao, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3987.
- [21] J. M. Brown, R. J. Deeth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4476.
- [22] J. A. Ma, D. Cahard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4566.
- [23] S. Woodward, *Tetrahedron* **2002**, 58, 1017.
- [24] H. Gröger, J. Wilken, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 545.
- [25] L. Hoang, S. Bahmanyar, K. N. Houk, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16.
- [26] A. Pfaltz, W. J. Drury, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, 101, 5723.
- [27] B. Cornils, W. A. Herrmann, (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1-2*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [28] M. Beller, C. Bolm, (Eds.), *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 1-2*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [29] I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH, Weinheim, **2000**.
- [30] E. N. Jacobsen, *Comprehensive Asymmetric Catalysis* **2000**, Springer, Berlin.
- [31] M. Bandini, P. G. Cozzi, A. Umani-Ronchi, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 325.
- [32] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science* **2003**, 299, 1691.
- [33] H. B. Kagan, P. Dang Tuan, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429.
- [34] T. P. Dang, H. B. Kagan, *Chem. Commun.* **1971**, 481.
- [35] M. Sawamura, Y. Ito, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 857.

- [36] H. Steinhagen, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2339.
- [37] M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1237.
- [38] E. K. van den Beuken, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12985.
- [39] G. J. Rowlands, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 1865.
- [40] H. Groger, *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 5247.
- [41] M. Shibasaki, N. Yoshikawa, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2187.
- [42] H. Gruetzmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814.
- [43] D. Karshtedt, A. T. Bell, T. D. Tilley, *Organometallics* **2003**, *22*, 2855.
- [44] G. M. Sammis, H. Danjo, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9928.
- [45] L. P. C. Nielsen, C. P. Stevenson, D. G. Blackmond, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1360.
- [46] Y. N. Belokon, W. Clegg, R. W. Harrington, M. North, C. Young, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3801.
- [47] M. M. Waldrop, *Science* **1989**, *245*, 354.
- [48] P. Braunstein, G. Clerc, X. Morise, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 68.
- [49] A. L. Gavrilova, B. Bosnich, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 349.
- [50] H. Sasai, T. Arai, Y. Satow, K. N. Houk, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6194.
- [51] D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1320.
- [52] C. Bolm, M. Felder, J. Meller, *Synlett* **1992**, 439.
- [53] M. Reggelin, C. Zur, *Synthesis* **2000**, 1.
- [54] H. Okamura, C. Bolm, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 482.
- [55] M. Reggelin, H. Weinberger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 444.
- [56] M. Reggelin, H. Weinberger, M. Gerlach, R. Welcker, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4765.
- [57] M. Reggelin, M. Gerlach, M. Vogt, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1011.
- [58] M. Reggelin, T. Heinrich, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3005.
- [59] M. Reggelin, B. Junker, T. Heinrich, S. Slavik, P. Buehle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4023.
- [60] M. Reggelin, J. Kühl, J. P. Kaiser, P. Böhle, *Synthesis* **2006**, 2224.
- [61] M. Reggelin, B. Junker, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1232.
- [62] M. Reggelin, R. Welcker, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5885.
- [63] M. Reggelin, Dissertation thesis, Universität Kiel **1989**.
- [64] M. Reggelin, H. Weinberger, V. Spohr, *Adv. Synth. Cat.* **2004**, *346*, 1295.
- [65] Persönliche Mitteilung von Bolm an Reggelin
- [66] E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5551.
- [67] E. J. Corey, C. J. Helal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1987.
- [68] D. M. Tschaen, L. Abramson, D. W. Cai, R. Desmond, U. H. Dolling, L. Frey, S. Karady, Y. J. Shi, T. R. Verhoeven, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4324.
- [69] R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 49.
- [70] T. D. Owens, A. J. Souers, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3.
- [71] A. Kless, C. Lefeber, A. Spannenberg, R. Kempe, W. Baumann, J. Holz, A. Börner, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 14599.
- [72] R. D. Adams, D. F. Chodosh, J. W. Faller, A. M. Rosan, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2570.
- [73] J. W. Faller, K. H. Chao, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3893.
- [74] B. Akermark, B. Krakenberger, S. Hansson, A. Vitagliano, *Organometallics* **1987**, *6*, 620.
- [75] P. J. Guiry, C. P. Saunders, *Adv. Synth. Cat.* **2004**, *346*, 497.
- [76] G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336.

- [77] P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614.
- [78] J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1769.
- [79] G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3149.
- [80] G. Helmchen, S. Kudis, P. Sennhenn, H. Steinhagen, in *Pure Appl. Chem.*, Vol. 69, **1997**, pp. 513.
- [81] A. Pfaltz, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 189.
- [82] J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, Reggeline, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1523.
- [83] H. Steinhagen, M. Reggeline, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2108.
- [84] B. Reif, H. Steinhagen, B. Junker, M. Reggeline, C. Griesinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1903.
- [85] J. Junker, B. Reif, H. Steinhagen, B. Junker, I. C. Felli, M. Reggeline, C. Griesinger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3281.
- [86] M. Kollmar, B. Goldfuss, M. Reggeline, F. Rominger, G. Helmchen, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4913.
- [87] C. Markert, M. Neuburger, K. Kulicke, M. Meuwly, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5892.
- [88] C. A. Mueller, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3363.
- [89] T. Hayashi, M. Fukushima, M. Konishi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 79.
- [90] T. Hayashi, M. Konishi, M. Fukushima, K. Kanehira, T. Hioki, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2195.
- [91] J. C. Anderson, R. J. Cubbon, J. D. Harling, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2829.
- [92] J. C. Anderson, R. J. Cubbon, J. D. Harling, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 923.
- [93] A. Saitoh, M. Misawa, T. Morimoto, *Synlett* **1999**, 483.
- [94] A. Saitoh, K. Achiwa, K. Tanaka, T. Morimoto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4227.
- [95] L. B. Schenkel, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 545.
- [96] Neben den beschriebenen Liganden gibt es noch Systeme, die stereogene N- oder P-Donoren auch ohne Metallkoordination aufweisen. Hier sei der Leser auf die Literatur verwiesen [P.J. Guiry, C. P. Saunders, *Adv. Synth. Catal.* 2004, 346, 497-537]. Diese Literatur gibt auch erste Einblicke in helikal-chirale P,N-Liganden.
- [97] M. Harmata, *Chemtracts* **2003**, *16*, 660.
- [98] M. Reggeline, H. Weinberger, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6959.
- [99] C. R. Johnson, E. R. Janiga, M. Haake, *J. Amer. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3890.
- [100] C. R. Johnson, J. J. Rigau, M. Haake, D. McCants, Jr., J. E. Keiser, A. Gertsema, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3719.
- [101] C. Bolm, M. Felder, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6041.
- [102] C. Bolm, P. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1625.
- [103] C. Bolm, D. Kaufmann, M. Zehnder, M. Neuburger, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3985.
- [104] C. Bolm, O. Simic, M. Martin, *Synlett* **2001**, 1878.
- [105] C. Bolm, O. Simic, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3830.
- [106] C. Bolm, C. P. R. Hackenberger, O. Simic, M. Verrucci, D. Muller, F. Bienewald, *Synthesis* **2002**, 879.
- [107] C. Bolm, M. Martin, O. Simic, M. Verrucci, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 427.
- [108] M. Harmata, S. K. Ghosh, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3321.
- [109] T. C. Kinahan, H. Tye, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1255.
- [110] M. T. Reetz, O. G. Bondarev, H. J. Gais, C. Bolm, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5643.
- [111] C. Moessner, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7564.
- [112] S.-M. Lu, C. Bolm, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1101.
- [113] F. Lemasson, H.-J. Gais, G. Raabe, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8752.
- [114] H. Sasai, T. Suzuki, S. Arai, T. Arai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4418.

- [115] H. Sasai, T. Suzuki, N. Itoh, K. Tanaka, T. Date, K. Okamura, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10372.
- [116] N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4493.
- [117] N. Yamagiwa, H. B. Qin, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13419.
- [118] P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 680.
- [119] Q. F. Mokuolu, P. A. Duckmanton, P. B. Hitchcock, C. Wilson, A. J. Blake, L. Shukla, J. B. Love, *Dalton Trans.* **2004**, 1960.
- [120] P. Braunstein, G. Clerc, X. Morise, R. Welter, G. Mantovani, *Dalton Trans.* **2003**, 1601.
- [121] Q. F. Mokuolu, P. A. Duckmanton, A. J. Blake, C. Wilson, J. B. Love, *Organometallics* **2003**, *22*, 4387.
- [122] M. Quirnbach, A. Kless, J. Holz, V. Tararov, A. Börner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 1803.
- [123] S. Mohanta, H. H. Lin, C. J. Lee, H. H. Wei, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 585.
- [124] S. Handa, V. Gnanadesikan, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4900.
- [125] S. Handa, K. Nagawa, Y. Sohtome, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3230.
- [126] Y. N. Belokon, W. Clegg, R. W. Harrington, C. Young, M. North, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 5287.
- [127] Y. N. Belokon, M. North, V. I. Maleev, N. V. Voskoboev, M. A. Moskalenko, A. S. Peregudov, A. V. Dmitriev, N. S. Ikonnikov, H. B. Kagan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4085.
- [128] M. Kuil, P. E. Goudriaan, P. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Commun.* **2006**, 4679.
- [129] M. Kuil, P. E. Goudriaan, A. W. Kleij, D. M. Tooke, A. L. Spek, P. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Dalton Trans.* **2007**, 2311.
- [130] M. T. Reetz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2556.
- [131] T. Imamoto, T. Oshiki, T. Onozawa, T. Kusumoto, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5244.
- [132] H. Brisset, Y. Gourdel, P. Pellon, M. L. Corre, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4523.
- [133] J. P. Kaiser, *geplante Dissertation, Technische Universität Darmstadt* **2009**.
- [134] R. L. Lou, A. Q. Mi, Y. Z. Jiang, Y. Qin, Z. Li, F. M. Fu, A. S. C. Chan, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5857.
- [135] A. Mansour, M. Portnoy, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2195.
- [136] K. Takeuchi, T. Takeda, T. Fujimoto, I. Yamamoto, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 5319.
- [137] L. Dahlenburg, R. Gotz, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 88.
- [138] M. Ohff, J. Holz, M. Quirnbach, A. Börner, *Synthesis* **1998**, 1391.
- [139] H. Weinberger, *Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main* **1994**.
- [140] Für das Überlassen von 1g tert-Butylsulfoximin sei an dieser Stelle J.P. Kaiser gedankt!
- [141] B. Junker, *Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main* **2000**.
- [142] C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1090.
- [143] R. B. Bedford, S. L. Hazelwood, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* **2003**, 4164.
- [144] M. Klusmann, *Dissertation Technische Universität Darmstadt* **2004**.



- [145] C. Darcel, E. B. Kaloun, R. Merdes, D. Moulin, N. Riegel, S. Thorimbert, J. P. Genet, S. Juge, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 624, 333.
- [146] G. Hoge, H. P. Wu, W. S. Kissel, D. A. Pflum, D. J. Greene, J. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5966.
- [147] D. Moulin, S. Bago, C. Bauduin, C. Darcel, S. Juge, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, 11, 3939.
- [148] D. B. G. Williams, H. Lombard, M. van Niekerk, P. P. Coetzee, C. W. Holzapfel, *Phosph. Sulf. Silic. Relat. Elem.* **2002**, 177, 2799.
- [149] J. Tsuji, Editor, **2005**.
- [150] J. Tsuji, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* **2002**, 2, 1669.
- [151] J. Tsuji, **1995**.
- [152] G. S. Chen, X. Li, H. L. Zhang, L. Z. Gong, A. Q. Mi, X. Cui, Y. Z. Jiang, M. C. K. Choi, A. S. C. Chan, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, 13, 809.
- [153] D. Franco, M. Gomez, F. Jimenez, G. Muller, M. Rocamora, M. A. Maestro, J. Mahia, *Organometallics* **2004**, 23, 3197.
- [154] M. Agostinho, P. Braunstein, R. Welter, *Dalton Trans.* **2007**, 759.
- [155] J. Sprinz, *Dissertation, Ruprecht Karls-Universität Heidelberg* **1994**.
- [156] H. Steinhagen, M. Reggelin, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2108.
- [157] Z. Lu, S. M. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 258.
- [158] T. Graening, H. G. Schmalz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2580.
- [159] B. M. Trost, D. L. v. Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395.
- [160] B. Reif, H. Steinhagen, B. Junker, M. Reggelin, C. Griesinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1903.
- [161] J. Junker, B. Reif, H. Steinhagen, B. Junker, I. C. Felli, M. Reggelin, C. Griesinger, *Chem.-Eur. J.* **2000**, 6, 3281.
- [162] B. M. Trost, D. J. Murphy, in *Organometallics*, Vol. 4, **1985**, pp. 1143.
- [163] B. M. Trost, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1469.
- [164] Für die Synthese von 1,3-Diphenylpropenylacetat sei an dieser Stelle J.P. Kaiser gedankt!
- [165] Y. D. Ward, L. A. Villanueva, G. D. Allred, S. C. Payne, M. A. Semones, L. S. Liebeskind, *Organometallics* **1995**, 14, 4132.
- [166] M. Moreno-Manas, J. Ribas, A. Virgili, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5328.
- [167] J. Cossy, L. Tresnard, D. Gomez Pardo, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1925.
- [168] M. Holbach, *Dissertation, Technische Universität Darmstadt* **2003**.
- [169] J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1769.
- [170] B. Bartels, G. Helmchen, in *Chem. Commun.*, **1999**, pp. 741.
- [171] B. Wiese, G. Helmchen, in *Tetrahedron Lett.*, Vol. 39, **1998**, pp. 5727.
- [172] P. A. Evans, J. D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5581.
- [173] O. Pamies, M. Dieguez, C. Claver, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 836.
- [174] X.-B. Jiang, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Commun.* **2007**, 2287.
- [175] P. Sennhenn, B. Gabler, G. Helmchen, in *Tetrahedron Lett.*, Vol. 35, **1994**, pp. 8595.
- [176] A. Alexakis, A. Tomassini, O. Andrey, G. Bernardinelli, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1332.
- [177] D. Liu, F. Xie, W. Zhang, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6992.
- [178] B. M. Trost, B. Breit, S. Peukert, J. Zambrano, J. W. Ziller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2386.
- [179] K. H. Ahn, C. W. Cho, J. W. Park, S. W. Lee, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 1179.
- [180] G. Knuehl, P. Sennhenn, G. Helmchen, in *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, pp. 1845.

- [181] M. Kollmar, G. Helmchen, *Organometallics* **2002**, 21, 4771.
- [182] P. Vonmatt, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 566.
- [183] A. Saitoh, M. Misawa, T. Morimoto, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 1025.
- [184] P. Senthil Kumar, P. V. Bharatam, *Tetrahedron* **2005**, 61, 5633.
- [185] Private Mitteilung von Herrn Prof. Dr. M. Reggelin.
- [186] J.A. Pople et al., *Gaussian 03, Revision D. 02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT **2004**.
- [187] J. P. Lowe, *Progr. Phys. Org. Chem.* **1968**, 6, 1.
- [188] G. Helmchen, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 203.
- [189] S. Maggini, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1793.
- [190] M. Schinnerl, M. Seitz, A. Kaiser, O. Reiser, *Org. Lett.* **2001**, 3, 4259.
- [191] S. E. Denmark, C. M. Stiff, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5875.
- [192] S. E. Denmark, N. Nakajima, C. M. Stiff, O. J. C. Nicaise, M. Kranz, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1023.
- [193] V. Spohr, *Diplomarbeit*, Technische Universität Darmstadt **2003**.
- [194] I. W. C. E. Arends, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 6250.
- [195] K. Matsumoto, Y. Sawada, T. Katsuki, *Pure Appl. Chem.* **2008**, 80, 1071.
- [196] K. Ding, *Chem. Commun.* **2008**, 909.
- [197] M. Reggelin, T. Heinrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2883.
- [198] M. Reggelin, H. Weinberger, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, 95 & 96, 341.
- [199] S. Berger, W. Bock, C. F. Marth, B. Raguse, M. T. Reetz, *Magn. Reson. Chem.* **1990**, 28, 559.
- [200] D. L. Reger, T. D. Wright, M. D. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 334, 1.
- [201] G. B. Ma, A. Fischer, R. Nieuwendaal, K. Ramaswamy, S. E. Hayes, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 3165.
- [202] M. Stepien, L. Latos-Grazynski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3838.
- [203] M. Vasak, *Biodegradation* **1998**, 9, 501.
- [204] S. Salehzadeh, S. A. Javarsineh, H. Keypour, *J. Mol. Struct.* **2006**, 785, 54.
- [205] W. J. Niu, E. H. Wong, G. R. Weisman, D. C. Hill, D. J. Tranchemontagne, K. C. Lam, R. D. Sommer, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *Dalton Trans.* **2004**, 3536.
- [206] M. Saito, M. Nakajima, S. Hashimoto, *Tetrahedron* **2000**, 56, 9589.
- [207] S. Kobayashi, N. Aoyama, K. Manabe, *Chirality* **2003**, 15, 124.
- [208] A. Germoni, B. Deschamps, L. Ricard, F. Mercier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1133.
- [209] M. Aresta, A. Dibenedetto, M. Pascale, E. Quaranta, I. Tommasi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 605, 143.
- [210] O. Pamies, G. Net, A. Ruiz, C. Bo, J. M. Poblet, C. Claver, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 586, 125.
- [211] M. Kranenburg, Y. E. M. Vanderburgt, P. C. J. Kamer, P. Vanleeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1995**, 14, 3081.
- [212] G. K. Anderson, R. Kumar, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 146, 89.
- [213] R. T. Smith, R. K. Ungar, L. J. Sanderson, M. C. Baird, *Organometallics* **1983**, 2, 1138.
- [214] C. Monti, C. Gennari, U. Piarulli, *Chem.-Eur. J.* **2007**, 13, 1547.
- [215] An dieser Stelle sei Frau Dr. C. M. Thiele für die Aufnahme des Phosphor-Phosphor-COSY-Spektrums gedankt!
- [216] M. F. Summers, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 86, 43.
- [217] C. A. Falciola, A. Alexakis, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3765.
- [218] A. Alexakis, J. E. Backvall, N. Krause, O. Pamies, M. Dieguez, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2796.

- [219] K.-i. Yamada, K. Tomioka, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2874.
- [220] L. M. Stanley, M. P. Sibi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2887.
- [221] H. Yorimitsu, K. Oshima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4435.
- [222] N. Kurono, *Organomet. News* **2007**, 62.
- [223] D. A. Evans, F. Kleinbeck, M. Ruping, *Asymmetric Synth.* **2007**, 72.
- [224] E. Schulz, *Top. Organomet. Chem.* **2005**, *15*, 93.
- [225] C. M. Reynoso-Paz, M. M. Olmstead, M. J. Kurth, N. E. Schore, *Acta Crystallogr., Sect. E: Structure Reports Online* **2002**, *E58*, m310.
- [226] J. Thorhauge, M. Roberson, R. G. Hazell, K. A. Jorgensen, *Chem.--Eur. J.* **2002**, *8*, 1888.
- [227] D. A. Evans, G. S. Peterson, J. S. Johnson, D. M. Barnes, K. R. Campos, K. A. Woerpel, in *J. Org. Chem., Vol. 63*, **1998**, pp. 4541.
- [228] D. A. Evans, D. M. Barnes, J. S. Johnson, T. Lectka, P. von Matt, S. J. Miller, J. A. Murry, R. D. Norcross, E. A. Shaughnessy, K. R. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7582.
- [229] Schriftliche Mitteilung von Herrn Dr. J.H. Gross, Universität Heidelberg, 2009.
- [230] H. Schmidbaur, A. Stützer, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1095.
- [231] S. J. Bernersprice, R. K. Johnson, C. K. Mirabelli, L. F. Faucette, F. L. McCabe, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3383.
- [232] H. Lavanant, H. Virelizier, Y. Hoppilliard, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1998**, *9*, 1217.
- [233] T. Vaisar, C. L. Gatlin, F. Turecek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *162*, 77.
- [234] C. L. Gatlin, F. Turecek, T. Vaisar, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3950.
- [235] H. B. Linden, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2004**, *10*, 459.
- [236] J. H. Gross, N. Nieth, H. B. Linden, U. Blumbach, F. J. Richter, M. E. Tauchert, R. Tompers, P. Hofmann, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *386*, 52.
- [237] J. H. Gross, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, *18*, 2254.
- [238] S. Daniele, M. Basato, B. Corain, G. Favero, G. Bontempelli, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1988**, 1425.
- [239] N. Doslik, T. Sixt, W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2403.
- [240] G. Pilloni, G. Bandoli, F. Tisato, B. Corain, *Chem. Commun.* **1996**, 433.
- [241] F. Tisato, F. Vallotto, G. Pilloni, F. Refosco, C. Corvaja, B. Corain, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1994**, 2397.
- [242] I. Bonnaventure, A. B. Charette, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6330.
- [243] Abbildung ähnlich, entnommen aus:  
[http://www.discoverysciences.com/uploadedFiles/Site\\_for\\_Catalog\\_2008/hplc-ic/HPLC\\_Accessories/Pump\\_Accessories/pump\\_accessories.pdf](http://www.discoverysciences.com/uploadedFiles/Site_for_Catalog_2008/hplc-ic/HPLC_Accessories/Pump_Accessories/pump_accessories.pdf)
- [244] L. S. Santos, J. O. Metzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 977.
- [245] L. S. Santos, L. Knaack, J. O. Metzger, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *246*, 84.
- [246] J. Griep-Raming, J. O. Metzger, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 5665.
- [247] J. Griep-Raming, S. Meyer, T. Bruhn, J. O. Metzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2738.
- [248] S. Meyer, J. O. Metzger, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *377*, 1108.
- [249] S. Furmeier, J. O. Metzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14485.
- [250] C. Marquez, J. O. Metzger, *Chem. Commun.* **2006**, 1539.
- [251] C. A. Marquez, F. Fabbretti, J. O. Metzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6915.
- [252] C. Bolm, M. Martin, G. Gescheidt, C. Palivan, D. Neshchadin, H. Bertagnolli, M. Feth, A. Schweiger, G. Mitrikas, J. Harmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6222.
- [253] Persönliche Mitteilung von PD Dr. R. Eichel.

- [254] F. Tisato, F. Refosco, G. Bandoli, G. Pilloni, B. Corain, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1994**, 2471.
- [255] A. MassonSzymczak, O. Riant, A. Gref, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 193.
- [256] J. Andrieu, B. R. Steele, C. G. Screttas, C. J. Cardin, J. Fornies, *Organometallics* **1998**, *17*, 839.
- [257] J. Andrieu, J. M. Camus, P. Richard, R. Poli, L. Gonsalvi, F. Vizza, M. Peruzzini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 51.
- [258] Z. P. Li, C. J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11810.
- [259] Z. Li, C.-J. Li, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3173.
- [260] C.-J. Li, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 335.
- [261] Z. P. Li, C. J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3672.
- [262] Z. P. Li, C. J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6968.
- [263] Z. P. Li, C. J. Li, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4997.
- [264] Z. Li, P. D. MacLeod, C.-J. Li, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 590.
- [265] Z. P. Li, D. S. Bohle, C. J. Li, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 8928.
- [266] C. J. Cramer, Y. Pak, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 477.
- [267] N. Gommermann, C. Koradin, K. Polborn, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5763.
- [268] V. V. Grushin, V. F. Kuznetsov, C. Bensimon, H. Alper, *Organometallics* **1995**, *14*, 3927.
- [269] D. M. Barlex, M. J. Hacker, R. D. W. Kemmitt, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, 425.
- [270] O. Trapp, *Chirality* **2006**, *18*, 489.
- [271] M. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 519.
- [272] D. Seebach, U. Groselj, D. M. Badine, W. B. Schweizer, A. K. Beck, *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 1999.
- [273] M. Braun, R. Devant, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5031.
- [274] M. Braun, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 24.
- [275] A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, W. Petter, D. Seebach, H. Braunschweiger, P. Gysi, L. Lavecchia, *Chimia* **1991**, *45*, 238.
- [276] S. Itsuno, M. Nakano, K. Miyazaki, H. Masuda, K. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1985**, 2039.
- [277] E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5551.
- [278] J. P. Kaiser, *Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt* **2004**.
- [279] M. Isabel Burguete, M. Collado, E. Garcia-Verdugo, M. J. Vicent, S. V. Luis, N. Graf von Keyserling, J. Martens, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1797.
- [280] Y.-F. Kang, L. Liu, R. Wang, W.-J. Yan, Y.-F. Zhou, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 3155.
- [281] V. Kelsen, P. Pierrat, P. C. Gros, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10693.
- [282] D. Uraguchi, S. Sakaki, T. Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12392.
- [283] J. F. Ge, L. F. Zhang, Z. X. Shen, Y. W. Zhang, *Chin. Chem. Lett.* **2001**, *12*, 569.
- [284] T. W. Bentley, R. V. H. Jones, A. H. Larder, S. J. Lock, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2* **1998**, 1407.
- [285] K. Mikami, K. Aikawa, Y. Yusa, J. J. Jodry, M. Yamanaka, *Synlett* **2002**, 1561.
- [286] C. A. Mueller, T. Hoffart, M. Holbach, M. Reggelin, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5375.
- [287] M. Reggelin, S. Doerr, M. Klussmann, M. Schultz, M. Holbach, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101*, 5461.
- [288] M. Reggelin, M. Schultz, M. Holbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1614.
- [289] W. L. F. Armarego, C. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals, 5th Edition*, **2003**.
- [290] E. Vedejs, D. A. Engler, J. E. Telschow, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 188.

- [291] T. J. Hall, J. H. Hargis, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4185.
- [292] B. Zeynizadeh, S. Yahyaei, *Z.Naturforsch.(B)* **2004**, *59*, 699.
- [293] U. Leutenegger, G. Umbricht, C. Fahrni, P. Von Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2143.
- [294] E. Pena-Cabrera, P.-O. Norrby, M. Sjoegren, A. Vitagliano, V. De Felice, J. Oslob, S. Ishii, D. O'Neill, B. Kermack, P. Helquist, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4299.



Volker Spohr  
Heimatstraße 21  
65344 Martinsthal

13.10.2009

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.





Volker Spohr  
Heimatstraße 21  
65344 Martinsthal

13.10.2009

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.



# Lebenslauf

Volker Spohr

Heimatstraße 21

65344 Martinsthal

Geb. am 11.10.1976 in Wiesbaden

ledig, keine Kinder

seit 09/2009

Trainee production / technology

Südzucker AG Mannheim / Ochsenfurt

10/2003 – 08/2009

Promotion im AK Prof. Dr. M. Reggelin, TU Darmstadt

Thema:  $C_1$ - und  $C_2$ -symmetrische Sulfoximine als  
Liganden für die asymmetrische mono- und *heterobi-*  
metallische Katalyse

01/2003 – 08/2003

Diplomarbeit im AK Prof. Dr. M. Reggelin, TU Darmstadt

Thema: Geminale Bis(sulfoximin)e als asymmetrische  
Metall-Liganden

09/1997 – 12/2002

Chemiestudium an der TU Darmstadt, Gesamtnote 1,8

09/1996 – 09/1997

Grundwehrdienst in Hermeskeil

09/1987 – 07/1996

St. Ursula-Gymnasium Heisenheim, Hessen

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

09/1983 – 06/1987

Grundschule Rauenthal, Hessen

Darmstadt, 13.10.2009